



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Susana Filipa Viana de Oliveira

**Desenvolvimento e caracterização de
filmes finos pretos para aplicações
decorativas**

Tese de Mestrado

Ciclo de Estudos Conducente ao Grau de Mestre em
Engenharia Mecânica

Trabalho efectuado sob a orientação do

**Professor Doutor Filipe Samuel Correia Pereira
da Silva**

Professor Doutor José Filipe Vilela Vaz

DECLARAÇÃO

Nome: Susana Filipa Viana de Oliveira

Endereço electrónico: a50172@alunos.uminho.pt

Telefone: 912377399

Número do Bilhete de Identidade: 13441969

Título dissertação/tese: Desenvolvimento e caracterização de filmes finos pretos para aplicações decorativas

Orientador(es): Filipe Samuel Correia Pereira da Silva e José Filipe Vilela Vaz

Ano de conclusão: 2011

Designação do Mestrado ou do Ramo de Conhecimento do Doutoramento: Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, 31/10/2011

Assinatura: _____

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais todo o apoio e esforço prestado ao longo da minha formação académica. Aos meus irmãos, agradeço a compreensão nos momentos mais difíceis. Peço desculpa pela falta de atenção, ausência e impaciência, em certos momentos.

Aos meus avós e restante família agradeço o incentivo, o apoio dado e por acreditarem em mim.

Ao meu orientador, Professor Doutor Filipe Samuel Correia Pereira da Silva e co-orientador, Professor Doutor José Filipe Vilela Vaz, a orientação, discussão e validação dos resultados obtidos ao longo deste trabalho.

Ao Professor Doutor Delfim Fernandes Soares, a disponibilidade e apoio prestado na orientação de alguns ensaios.

Ao Engenheiro Paulo Pinto, a disponibilidade e ajuda prestada na electrodeposição e deposição dos filmes finos.

Ao Senhor Miguel Abreu e Senhora Leonor Carneiro, do Laboratório de Metalurgia – Microscopia e Metalografia do Departamento de Engenharia Mecânica, a disponibilidade e apoio na realização das soluções para o teste de corrosão e na medição das microdurezas.

Ao Sr. Adão Ferreira, do Departamento de Física, a ajuda prestada na deposição dos filmes.

Aos meus colegas de curso agradeço toda ajuda e convívio ao longo destes 5 anos.

À minha equipa de Futebol Feminino, Casa do Povo de Martim, nomeadamente à Ana Ribeiro, ao Sr. Amadeu Lopes, à Joana Carvalho, à Liliana Generosa, à Rosa Cruz, ao Rui Pereira, à Sandra Costa e a alguns pais de jogadoras todo apoio, compreensão, convívio e amizade.

Aos meus amigos, Assunção Mendes, Bruno Silva, Carlos Lourenço, Carlos Mendes, Hugo Delgado, Joana Roriz, Pedro Correia, Sílvia Gomes e Tiago Rocha, toda a ajuda, disponibilidade, amizade, convívio e momentos vividos.

A todos aqueles que não mencionei, mas que intervieram directa ou indirectamente na elaboração deste projecto.

Resumo

As constantes exigências para o desenvolvimento de novos sistemas têm impulsionado a investigação de várias combinações de materiais. Nos últimos anos, uma nova área de pesquisa tem emergido no campo dos filmes finos, ganhando cada vez maior importância: a dos filmes decorativos. Estes materiais baseiam-se na maior parte dos casos em materiais elementares (Ti, Mo, etc.), mas também em nitretos binários tais como TiN e ZrN (cor dourada).

No âmbito deste projecto, um vasto leque de filmes finos de MeO_y e de MeC_x , com $\text{Me} = \text{Ti}$, foram preparados para obter colorações pretas usando a técnica de pulverização catódica reactiva em magnetron, com alimentações dc. Foi depositado um filme semi-transparente (TiO_2) com cor de interferência sobre o revestimento preto de forma a introduzir um efeito de cor sobre a cor preta do revestimento base. A possibilidade de se depositar o filme TiO_2 sobre o filme de TiC revelou-se um sucesso, permitindo produzir uma nova variedade de filmes coloridos, e assim, abrir o leque de filmes até agora produzidos. Uma técnica convencional de deposição de metal: a electrodeposição - foi ainda alvo de estudo. Para além da análise dos substratos electrodepositados, também foram depositados sobre estes, filmes finos de MeO_y .

Nas amostras revestidas pelas duas técnicas, pulverização catódica reactiva em magnetron e electrodeposição, caracterizou-se a cor, por espectroscopia de reflectância espectral medida segundo o método CIEL*a*b*1976.

A microestrutura do filme foi caracterizada por microscopia electrónica de varrimento (SEM), no entanto, devido ao polimento aquando da montagem das amostras, não foi possível identificar o tipo de crescimento dos filmes. Possivelmente e pelos resultados obtidos do teste de corrosão o crescimento do filme é do tipo colunar. Em termos de caracterização mecânica, a dureza (microdurómetro) e a aderência dos filmes aos substratos ("*scratch test*") foram correlacionadas com os parâmetros de deposição e composição das amostras. O desgaste foi caracterizado por testes de resistência ao risco num equipamento anteriormente desenvolvido na Universidade do Minho.

Por fim, realizou-se um teste de resistência à corrosão, com vista a simular o que acontece na realidade, quando os filmes se encontram na presença de certas condições (produtos de limpeza, suor, meio ambiente, entre outros), verificando se o filme protege o material base.

A nível de resultados obtidos salientam-se a influência que a dureza, a espessura dos filmes e a utilização de revestimentos intermédios têm na resistência ao desgaste. Em grande parte das amostras existiram ligeiras alterações de luminosidade. No teste de corrosão existiram amostras que corroeram nas diferentes soluções utilizadas fazendo com que o revestimento levanta-se e sai-se.

Abstract

The constant demands for the development of new systems have driven the research of several combinations of materials. In recent years, a new area of research has emerged in the field of thin films, with increasing importance: the decorative films. These materials are based, in most cases, in basic materials (Ti, Mo, etc.), but also in binary nitrides such as TiN and ZrN (golden color).

In this project, several thin films of MeO_y and MeC_x , with $\text{Me} = \text{Ti}$, were prepared to obtain black coloration using the technique of reactive magnetron sputtering, with DC power supplies. A semi-transparent film (TiO_2) with color's interference was deposited on the black coating in order to introduce an effect of color on a black base coat. The possibility of depositing TiO_2 film on the TiC film proved a success, allowing you to produce a new variety of color films and thus open range of films produced so far. A conventional technique for metal deposition, the electrodeposition, was also subject of study. In addition to the analysis of electrodeposited substrates was as deposited on these MeO_y thin films.

In the samples coated by two techniques, reactive magnetron sputtering and electrodeposition, the color was characterized by spectral reflectance spectroscopy measurements using the method CIELab 1976.

The microstructure of the film was characterized by scanning electron microscopy (SEM), however, due to polishing during assembly of the samples was not possible to identify the type of growth of the films. Possibly and the results obtained from corrosion test the growth of film is columnar type. In terms of mechanical characterization, hardness (microhardness) and adhesion of the films to substrates ("scratch test") were correlated with the deposition parameters sample's and composition. The wear was characterized by resistance to risk test in one equipment previously developed at University of Minho.

Finally, there was a test of corrosion resistance, in order to simulate what happens in service when the films are in the presence of certain conditions (cleaning products, sweat, environment, among others), verifying that the film protects the base material.

A level results highlight the influence that the hardness, the thickness of the films and the use of intermediate coatings have resistance to wear. In most samples there were slight changes in brightness. In corrosion test samples that existed eroded different solutions used in making the coating gets up and comes out.

Índice

1. Introdução	1
1.1. Objectivo	3
1.2. Estrutura da Tese	3
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Filmes finos	5
2.1.1. Formação e crescimento dos filmes	6
2.2. Técnicas de Deposição	8
2.2.1. Vácuo	9
2.3. Deposição Física em Fase Vapor	10
2.3.1. Pulverização Catódica – “ <i>Sputtering</i> ”	11
2.3.1.1. Interações na superfície do alvo	12
2.3.1.2. Pulverização Catódica em Magnetrão	13
2.3.1.3. Microestrutura – Modelo Thornton	15
2.4. Electrodeposição	18
3. Amostras e Filmes Finos	23
4. Caracterização do filme	25
4.1. Técnicas de preparação de superfícies	25
4.1.1. Polimento	25
4.1.2. Limpeza	26
4.2. Técnicas de Análise	27
4.2.1. Microscopia Óptica	27
4.2.2. Cor	28
4.2.2.1. Sistema CIELab 1976	29
4.2.3. Dureza – Indentação	30
4.2.4. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	33
4.3. Testes efectuados	34
4.3.1. Teste de Desgaste	34
4.3.1.1. Determinação da percentagem de riscos (% de área riscada)	36
4.3.2. Teste de Corrosão	37
4.3.2.1. Suor artificial	38
4.3.2.2. Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	39

4.3.2.3.	Limpa Vidros	39
4.3.2.4.	Sol	39
4.3.2.5.	Champô, Detergente e Hipoclorito de Sódio	40
5.	Procedimento experimental.....	43
6.	Apresentação e Discussão de resultados.....	47
6.1.	Resultados da Electrodeposição.....	47
6.1.1.	Microdureza.....	47
6.1.2.	Teste de Desgaste.....	49
6.1.2.1.	Fotografia – Análise Visual	49
6.1.2.2.	Análise da área riscada.....	50
6.1.2.3.	Coordenadas de Cor.....	52
6.2.	Resultado das Deposições PVD.....	55
6.2.1.	Série de filmes de óxido de titânio (TiO_x)	55
6.2.1.1.	Microdureza	56
6.2.1.2.	Teste de Desgaste	57
6.3.	Filme de óxido de titânio (TiO_x), Oxicarbonitreto de titânio ($TiO_xN_yC_z$) e Oxinitreto de titânio (TiO_xN_y)	68
6.3.1.	Microdureza.....	69
6.3.2.	Teste de Desgaste.....	69
6.3.2.1.	Fotografia – Análise Visual	69
6.3.2.2.	Análise da área riscada.....	70
6.3.2.3.	Coordenadas de Cor.....	71
6.4.	Série de Filmes de Carboneto de Titânio e Óxido de Titânio.....	72
6.4.1.	Microdureza.....	74
6.4.2.	Espessura dos filmes	75
6.4.2.1.	Velocidade de crescimento dos filmes.....	78
6.4.3.	Teste de Desgaste.....	78
6.4.3.1.	Fotografia – Análise Visual	78
6.4.3.2.	Análise da área riscada.....	80
6.4.3.3.	Coordenadas de Cor.....	82
6.5.	Teste de Corrosão	85
6.5.1.	Teste de Corrosão N°1	85

6.5.2. Teste de Corrosão N°2	87
7. Conclusão	91
7.1. Sugestões de trabalho no futuro	93
Referências	95
Anexo A – Tabela <i>Vickers</i>	101
Anexo B – Condições da Electrodeposição	105
Anexo C – Microdurezas obtidas neste trabalho	115

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Filme Fino.....	5
Figura 2.2 - Formação do filme fino [15]	6
Figura 2.3 - Coalescência [16]	7
Figura 2.4 - Modos básicos de crescimento dos filmes finos [17].....	7
Figura 2.5 - Classificação geral das técnicas de deposição de filmes finos [19]	8
Figura 2.6 - Comparação das pressões com várias grandezas físicas [20]	9
Figura 2.7 - Pressões atingidas pelas bombas de vácuo [20]	10
Figura 2.8 - Sistema de pulverização catódica [21].....	11
Figura 2.9 - Interação ião-superfície [22]	12
Figura 2.10 - Regimes da Pulverização: a) colisão única; b) colisão em cascata linear; c) colisão em espiga [22].....	13
Figura 2.11 - Diagrama esquemático do processo de pulverização catódica em magnetron [27]	14
Figura 2.12 - Equipamentos de deposição utilizados: a) do Departamento de Física; b) do Departamento de Engenharia Mecânica	15
Figura 2.13 - Modelos de zonas estruturais proposto por Movchan e Demchishin [17].....	16
Figura 2.14 - Modelo de microestrutura proposto por Thornton (T – temperatura do substrato e T _m – temperatura de fusão do material) [22] [28]	17
Figura 2.15 - Variáveis que afectam a taxa de reacção do eléctrodo [31]	18
Figura 2.16 - Electrodeposição de prata [33].....	19
Figura 2.17 - Equipamento utilizado para a electrodeposição: A) desengordurante, B) água destilada, C) solução para activar a superfície e D) soluções para revestir as amostras	21
Figura 2.18 - Solução de: A) cobre, B) ródio, C) níquel e D) desengordurante electrolítico	21
Figura 4.1 - Máquina de polir	26
Figura 4.2 - Princípio da limpeza <i>in situ</i>	27
Figura 4.3 - Microscópio Óptico	28
Figura 4.4 - Espectro de luz visível do ser humano [40].....	29
Figura 4.5 - Espaço de cor CIELab [41].....	29
Figura 4.6 - Espectrofotómetro Minolta CM-2600d	30
Figura 4.7 - Indentador tipo <i>Vickers</i> [45]	31
Figura 4.8 - Microdurómetro <i>Vickers</i>	32
Figura 4.9 - Medição da microdureza pretendida	33

Figura 4.10 - Equipamento SEM, modelo NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM)	34
Figura 4.11 - Massa da carga	35
Figura 4.12 - Máquina de cabeças rotativas	36
Figura 4.13 - a) Imagem obtida do microscópio óptico e b) imagem editada no <i>Photoshop</i>	37
Figura 4.14 - Mufla	38
Figura 4.15 - Amostra mergulhadas na solução de limpa vidros	39
Figura 4.16 – Amostras exposta ao sol	40
Figura 4.17 - Composição química do champô " <i>Fructis</i> "	40
Figura 6.1 - Montagem das amostras	75
Figura 6.2 - Imagens obtidas por SEM da amostra E1_LL_1 (a-espessura; b-topografia do filme)	76
Figura 6.3 - Imagens obtidas por SEM da amostra E3_LL_2 (a-espessura; b-topografia do filme)	76
Figura 6.4 - Imagens obtidas por SEM da amostra E5_LL_3 (a-espessura; b-topografia do filme)	77
Figura 6.5 - Imagens obtidas por SEM da amostra E7_LL_4 (a-espessura; b-topografia do filme)	77
Figura 6.6 - Filme colunar	90
Figura A. 1 - Tabela da Microdureza <i>Vickers</i> para a carga de 15gf e 50gf	102
Figura A. 2 - Tabela da Microdureza <i>Vickers</i> para a carga de 100gf	103
Figura A. 3 - Tabela da Microdureza <i>Vickers</i> para a carga de 200gf	104

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Condições da electrodeposição (dados do fabricante).....	20
Tabela 3.1 - Propriedades térmicas e mecânicas dos substratos [25] [36].	23
Tabela 3.2 - Propriedades térmicas e mecânicas dos filmes finos [22] [29]	24
Tabela 4.1 - Amostras polidas	26
Tabela 4.2 - Carga utilizada em cada recipiente	35
Tabela 4.3 - Solução de suor artificial [47]	38
Tabela 4.4 - Composição química do limpa-vidros " <i>Continente</i> "	39
Tabela 4.5 - Composição química do detergente " <i>Continente</i> "	40
Tabela 4.6 - Soluções utilizadas	41
Tabela 5.1 - Tipo de electrodeposições efectuadas	43
Tabela 6.1 - Estado superficial das electrodeposições em cada tempo de desgaste (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel; Au-Ouro)	49
Tabela 6.2 - Condições de deposição	55
Tabela 6.3 - Amostras e cor obtida para cada tipo de experiência (Bn°-identificação da amostra; L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)	55
Tabela 6.4 - Estado superficial dos revestimentos em cada tempo de desgaste (Bn°-identificação da amostra; L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel; exp-experiência)	57
Tabela 6.5 - Parâmetros de deposição das amostras de aço.....	68
Tabela 6.6 - Estado superficial dos revestimentos em cada tempo de desgaste em amostras de aço .	70
Tabela 6.7 - Parâmetros de deposição dos filmes de TiC e TiO ₂	73
Tabela 6.8 - Estado superficial dos revestimentos da condição de deposição N°2, N°3 e N°5 da Tabela 6.7	79
Tabela 6.9 - Teste de corrosão N°1 (LL-Latão laminado; AG-Aço galvanizado)	85
Tabela 6.10 - Teste de corrosão N°2 (Dn°- identificação da amostra_Material base_Cor do filme fino)	87
Tabela B. 1 - Electrodeposição de ródio numa amostra de latão (Bn°- nome da amostra)	106
Tabela B. 2 - Electrodeposição de ródio numa amostra de latão (Bn°- nome da amostra)	106
Tabela B. 3 - Electrodeposição de ródio numa amostra de latão (Bn°- nome da amostra)	106
Tabela B. 4 - Electrodeposição de ródio numa amostra de latão (Bn°- nome da amostra)	106
Tabela B. 5 - Electrodeposição de ródio numa amostra de prata fundida (Bn°- nome da amostra)....	107
Tabela B. 6 - Electrodeposição de ródio numa amostra de prata fundida (Bn°- nome da amostra)....	107

Tabela B. 7 - Electrodeposição de cobre e ródio numa amostra de prata fundida (Bn°- nome da amostra)	107
Tabela B. 8 - Electrodeposição de cobre e ródio numa amostra de prata fundida (Bn°- nome da amostra)	108
Tabela B. 9 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de latão (Bn°- nome da amostra)... 108	
Tabela B. 10 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de latão (Bn°- nome da amostra). 108	
Tabela B. 11 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de latão (Bn°- nome da amostra). 109	
Tabela B. 12 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de latão (Bn°- nome da amostra). 109	
Tabela B. 13 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de prata fundida (Bn°- nome da amostra)	109
Tabela B. 14 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de prata fundida (Bn°- nome da amostra)	110
Tabela B. 15 - Electrodeposição de cobre, níquel e ouro numa amostra de latão (Cn°- nome da amostra)	110
Tabela B. 16 - Electrodeposição de cobre, níquel e ouro numa amostra de prata fundida (Cn°- nome da amostra)	110
Tabela B. 17 - Electrodeposição de cobre, ródio e ouro numa amostra de latão (Cn°- nome da amostra)	111
Tabela B. 18 - Electrodeposição de cobre, ródio e ouro numa amostra de prata fundida (Cn°- nome da amostra)	111
Tabela B. 19 - Electrodeposição de ouro numa amostra de latão (Cn°- nome da amostra)	111
Tabela B. 20 - Electrodeposição de ouro numa amostra de prata fundida (Cn°- nome da amostra)... 112	
Tabela B. 21 - Electrodeposição de cobre e ouro numa amostra de latão (Cn°- nome da amostra)... 112	
Tabela B. 22 - Electrodeposição de cobre e ouro numa amostra de prata fundida (Cn°- nome da amostra)	112
Tabela B. 23 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de prata laminada (Dn°- nome da amostra)	113
Tabela B. 24 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de prata laminada (Dn°- nome da amostra)	113
Tabela B. 25 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de prata laminada (Dn°- nome da amostra)	113
Tabela C. 1 - Microdureza da prata fundida	116

Tabela C. 2 - Microdureza do latão.....	116
Tabela C. 3 - Microdureza do latão e da prata fundida com diferentes electrodeposições (Bn°-identificação da amostra; L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)	116
Tabela C. 4 - Microdureza do latão e da prata fundida com diferentes electrodeposições (Cn°-identificação da amostra; L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel; Au-Ouro)	116
Tabela C. 5 - Microdureza do latão e da prata fundida dos filmes de óxido de titânio (Bn°-identificação da amostra; L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel;)	117
Tabela C. 6 - Microdureza do Aço	118
Tabela C. 7 - Microdureza do aço com revestimento.....	118
Tabela C. 8 - Microdureza do latão laminado, aço galvanizado e prata laminada	118
Tabela C. 9 - Microdureza da prata laminada com electrodeposição de cobre e níquel (Dn°-identificação da amostra; Cu-Cobre; Ni-Níquel; t-tempo da electrodeposição do níquel)	119
Tabela C. 10 - Microdurezas dos substratos revestidos para as diferentes condições da Tabela 6.7 .	119

Nomenclatura

A	Área	mm ²
d	Diagonal média	mm
F	Força	kgf
d.c	Corrente Contínua	
HV	Vickers	HV
min	Minuto	
nm	Nanómetro	
PVD	Deposição Física em Fase de Vapor	
RF	Rádio-frequência	
rpm	Rotações por minuto	
s	Segundos	
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento	
T	Temperatura do Substrato	
T _m	Temperatura de Fusão do Material	
µm	Micrómetro	
nm	Nanómetro	

1. Introdução

Ao longo dos anos, muitas foram as descobertas, as invenções, as alterações e o desenvolvimento de produtos, de tecnologias e de processos. Este desenrolar de acções aconteceu e continua a acontecer constantemente, devido às tentativas de satisfação das necessidades da humanidade e às constantes exigências do mercado.

O “mundo” dos materiais e o tratamento dos mesmos também não ficaram indiferentes a estas exigências. É cada vez mais necessário que um dado material tenha propriedades que não sejam exclusivas e, portanto, torna-se essencial o desenvolvimento de novas tecnologias no tratamento, na preparação e na forma de deposição, de modo a conferir as propriedades mecânicas, físicas e químicas pretendidas.

Assim, os revestimentos ou filmes finos aparecem como sendo uma solução para a melhoria das propriedades dos materiais permitindo, por exemplo, melhorias em termos de resistência à corrosão e ao desgaste, e, conseqüentemente, o aumento do tempo de vida dos produtos.

No que diz respeito aos filmes finos decorativos, a sua importância tem vindo a crescer [1]. Não são só as propriedades físicas, químicas e mecânicas que têm relevância, mas também a qualidade dos produtos, a sua fiabilidade e as cores obtidas no processo de deposição de filmes finos são factores determinantes que influenciam a decisão dos clientes.

Nos dias de hoje, torna-se cada vez mais importante o desenvolvimento de tecnologias limpas, isto é com impactos ambientais mínimos, para a produção de revestimentos metálicos. Existem vários processos para a realização de filmes finos como a galvanização ou electrodeposição e a deposição física em fase de vapor (PVD) [2].

Actualmente, a electrodeposição é considerada uma fonte de poluição ambiental em todos os países. Assim, face a este problema, a tecnologia PVD, nomeadamente a técnica pulverização catódica em magnetron, surge como alternativa às tecnologias de banho molhado [2].

No mercado são vários os produtos onde estão presentes revestimentos coloridos utilizando a técnica pulverização catódica em magnetron. O sucesso destes revestimentos tem vindo a aumentar devido ao facto de se poder obter a uma variedade de gama de cores atractivas que realçam a superfície dos produtos e que, assim, aliado a um conjunto de propriedades torna o produto mais competitivo [3].

Assim, filmes finos com diversas cores atractivas podem ser encontrados, por exemplo, em objectos de uso pessoal (armações de óculos, relógios, canetas, peças de joalharia), na indústria automóvel e nas habitações (puxadores de portas, acessórios sanitários, equipamentos de cozinha, em materiais de decoração de interiores) [3] [4].

Nos filmes finos podem-se distinguir 2 tipos de cores: uma denominada de cor intrínseca e outra denominada de cor de interferência. A cor intrínseca (nitretos, carbonetos ou boretos) é a cor “real” do próprio material, enquanto que a cor de interferência (óxido transparente ou películas absorventes ultra-finas) é uma cor aparente que resulta dos efeitos da interferência da luz no material. No entanto, em aplicações decorativas a cor de interferência tem grandes limitações, pois esta muito depende do controlo da espessura (pequenas variações de espessura repercutem-se em variações na cor muito significativas) e das suas propriedades superficiais (aderência, dureza, resistência ao desgaste). A solução para este problema passa pelo recurso a materiais com características próximas das dos nitretos [3].

Os filmes finos baseiam-se na maior parte dos casos em materiais elementares (Ti, Mo, etc.), mas também em nitretos binários tais como TiN e ZrN (cor dourada). Recentemente, os oxinitretos, MeN_xO_y , e os oxicarbonetos, MeC_xO_y , estão a focalizar a atenção de alguns investigadores, já que a presença do oxigénio em filmes de nitretos e carbonetos permite uma variação nas propriedades do filme entre as de um material covalente - nitreto/carboneto e as dos óxidos correspondentes, tipicamente iónicos. O ajuste na relação óxido/nitreto permite a obtenção de um vasto leque de diferentes propriedades, tais como ópticas, incluindo a mais importante em aplicações decorativas: a cor; o ajuste da largura de banda e a ordem cristalográfica entre o óxido e o nitreto, e assim, as propriedades electrónicas [3] [4].

Dependendo da composição, a cor dos carbonitretos de titânio (TiC_xN_y) pode variar de bronze para rosa a violeta para preto. Geralmente, os filmes finos de carbonitreto de titânio são geralmente mais duros que os revestimentos de nitreto [5].

Grande parte do trabalho até agora publicado de oxinitretos e oxicarbonetos é encontrado no domínio da microelectrónica, no entanto começam a surgir publicações de filmes decorativos escuros usando TiC e TiO_2 [3] [6] [7].

Os revestimentos pretos, obtido através do carbonitreto de cromo (CrCN), carbonitreto de titânio (TiCN) e nitreto de titânio alumínio (TiAlN), estão sendo uma aposta no mercado, sendo utilizados em equipamentos electrónicos como telefones, PDA's e câmaras [8].

1.1. Objectivo

O objectivo deste trabalho consiste em ajustar a relação óxido/carboneto de forma a obter diferentes propriedades ópticas, e em particular a cor; e testar a possibilidade de depositar um filme semi-transparente (TiO_2) com cor de interferência sobre o revestimento preto de forma a introduzir um efeito de cor sobre a cor preta do revestimento base. Com auxílio do microscópio óptico, analisar o estado superficial dos filmes e determinar a resistência à riscagem. Em termos de propriedades físicas, pretende-se determinar a cor e o brilho (sistema CIE calculada e representada no espaço CIE 1976 $L^*a^*b^*$). Em termos de propriedades mecânicas, correlacionar a dureza e a aderência aos substratos com os parâmetros de deposição. Pela técnica SEM caracterizar a microestrutura e determinar a espessura dos filmes e testar a resistência dos revestimentos a diferentes meios corrosivos.

1.2. Estrutura da Tese

Este relatório encontra-se dividido em 7 capítulos.

Após uma breve introdução ao tema, no capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica sobre filmes finos e técnicas utilizadas na produção destes.

O capítulo 3 apresenta algumas propriedades dos materiais e filmes finos utilizados.

O capítulo 4 refere-se às técnicas de caracterização dos filmes e os testes efectuados para avaliar a resistência do filme. Aqui são descritas as técnicas de preparação das superfícies e as técnicas de análise utilizadas, bem como são apresentados os objectivos do teste de desgaste e de corrosão.

O capítulo 5 refere-se ao procedimento experimental realizado.

No capítulo 6 são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

Por fim, no capítulo 7 é feita uma conclusão do trabalho desenvolvido, sendo ainda apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Filmes finos

Os revestimentos também designados de filmes finos já são utilizados há milénios de anos, e cujos fins eram principalmente decorativos. No entanto, e actualmente, a importância destes tem crescido, devido ao desenvolvimento da tecnologia de deposição de filmes finos.

Pode-se definir filme fino como sendo uma pequena película com uma espessura normalmente compreendida entre os micrómetros (10^{-6}m) e os nanómetros (10^{-9}m) que se encontra sobre uma dada amostra, a que designamos de substrato [9]. Na Figura 2.1 pode-se ver uma imagem ilustrativa de um substrato (azul) revestido com um filme fino (amarelo), onde h é a espessura do filme fino e t a espessura do substrato.



Figura 2.1 - Filme Fino

A importância dos filmes finos prende-se com o facto de se poderem utilizar para produzir propriedades em materiais que frequentemente são conflitantes na natureza, quando utilizamos um material homogéneo. Também existem ocasiões em que as propriedades exigidas para uma aplicação de engenharia envolvem características que são diferentes para a superfície do que são para a maioria [10]. Assim, a utilização de filmes finos permite-nos melhorar propriedades químicas, físicas e mecânicas como, por exemplo, o aumento da dureza, o aumento da resistência à corrosão e ao desgaste, permitindo deste modo um aumento da vida útil do substrato. Os filmes finos são utilizados em domínios como [11]:

- Óptico: revestimentos reflectivos/anti-reflectivos; filtros de interferência, decoração (cor, brilho), discos de memória (CDs) e guia de ondas;
- Eléctrico: isolamento, condução, dispositivos semicondutores e controladores piezoeléctricos;
- Magnético: discos de memória;
- Químico: barreiras à difusão ou efeito de liga, protecção contra oxidação ou corrosão e sensores de gás/líquidos;

- Mecânico: revestimentos tribológicos (resistentes ao desgaste), dureza, adesão e micromecânica;
- Térmico: camadas de isolamento e dissipadores de calor;
- Decoração: molduras, armações de óculos e jóias.

2.1.1. Formação e crescimento dos filmes

A formação de um filme fino envolve de processo de nucleação e crescimento [12].

Geralmente, os filmes finos são formados pela condensação dos átomos ou moléculas de um vapor sobre um substrato [13] [14].

Na Figura 2.2 têm-se uma imagem exemplificativa do processo da formação do filme fino.

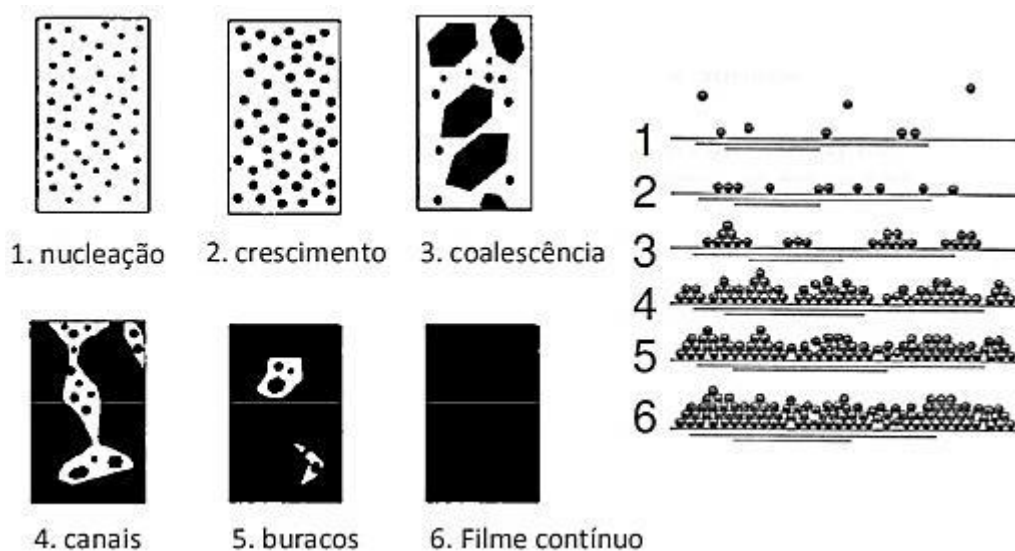


Figura 2.2 - Formação do filme fino [15]

Inicialmente tem-se a nucleação, isto é, os átomos ou as moléculas condensadas fixam-se aleatoriamente sobre a superfície do substrato, dando origem à formação de pequenos núcleos. Estes pequenos núcleos vão crescendo à medida que mais átomos interagem com estes e com a superfície do substrato que ainda não tem fixado nenhum átomo. A fase seguinte é a coalescência (Figura 2.3). Esta ocorre quando os núcleos formados se unem. Estas etapas continuam, até que os canais e buracos que ainda se encontram na superfície sejam preenchidos, dando finalmente a origem de filme contínuo.



Figura 2.3 - Coalescência [16]

O filme fino pode crescer de 3 modos básicos. Estes são determinados pelo modo de nucleação, da difusão na superfície e dos efeitos de energia de superfície do substrato [15]. O crescimento do filme pode ser:

- Em ilhas;
- Em camadas;
- Stranski-Krastanov.

Na Figura 2.4 pode-se ver os modos básicos de crescimento dos filmes finos.

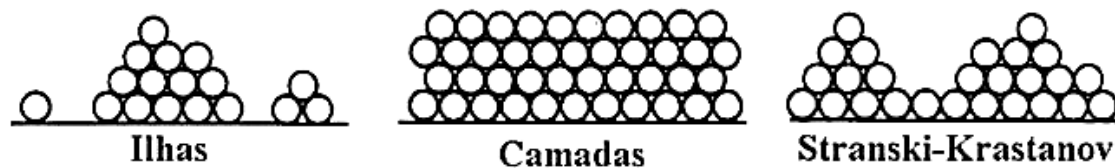


Figura 2.4 - Modos básicos de crescimento dos filmes finos [17]

O crescimento em ilhas (ou Volmer-Weber) é o caso mais frequente. Este acontece quando os núcleos se agregam na superfície do substrato e crescem em 3 dimensões, formando ilhas. Os átomos depositados encontram-se mais fortemente ligados entre si do que com a superfície do substrato [17] [18].

No crescimento em camadas (ou Frank-Van der Merwe) acontece o inverso, isto é, os átomos encontram-se fortemente ligados à superfície do substrato do que entre si. Neste modo de crescimento a extensão dos núcleos menores acontece fortemente em duas dimensões, resultando na formação de camadas planas [18].

O crescimento Stranski-Krastanov é uma combinação dos 2 modos de crescimentos descritos anteriormente: o crescimento em ilhas e o crescimento em camadas. Inicialmente, tem-se a formação de uma ou mais monocamadas. Posteriormente, a formação de camadas torna-se desfavorável e a formação de ilhas torna-se preferencial [17] [18].

O crescimento dos filmes é também afectado pelo processo de deposição usado pois os parâmetros de deposição variam consoante a técnica utilizada e pelo substrato, nomeadamente a rugosidade e a temperatura e pela forma como a amostra é preparada (limpa).

2.2. Técnicas de Deposição

Existe uma enorme variedade de técnicas que permitem a realização de filmes finos. Na Figura 2.5 é visível uma classificação geral das técnicas de deposição de filmes finos de acordo com 3 estados: estado gasoso, em solução e liquefeitos ou semi-liquefeitos.

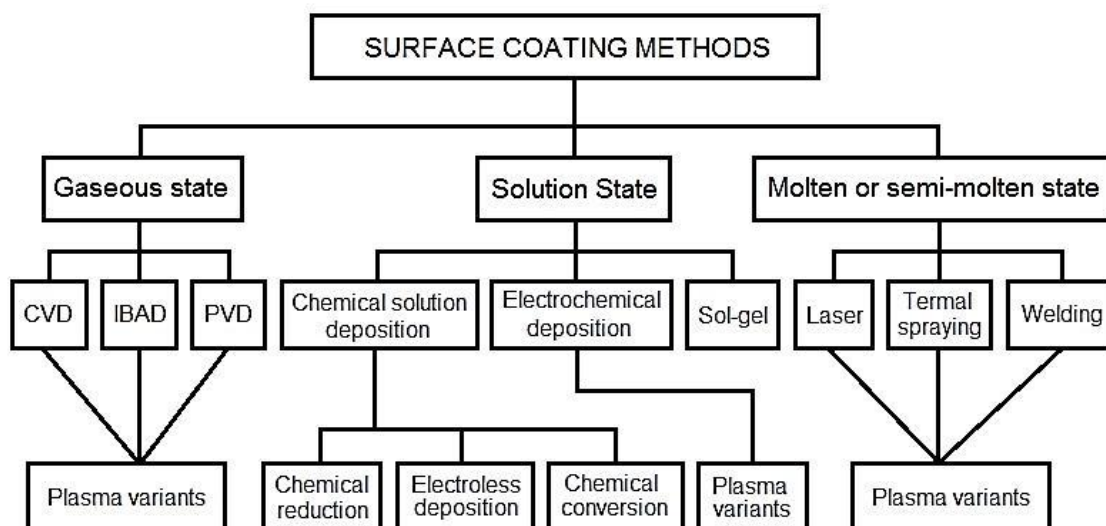


Figura 2.5 - Classificação geral das técnicas de deposição de filmes finos [19]

A selecção da técnica de deposição deve ter em conta alguns factores como [8]:

- Material a ser depositado;
- Taxa de deposição;
- Limitações impostas pelo substrato;
- Propriedades desejadas;
- Custos;
- Considerações ecológicas.

Neste trabalho, o alvo de estudo focará a deposição electroquímica (*Electrochemical deposition*), comumente chamada de electrodeposição [19] e o processo PVD (Deposição Física em Fase de Vapor), os quais se descrevem seguidamente.

2.2.1. Vácuo

Os filmes finos realizados através das técnicas PVD requerem uma atmosfera rarefeita, ou seja, vácuo. Torna-se por isso necessário definir o que é o vácuo, como se pode obter e qual é a importância destes na produção de filmes finos.

Um determinado volume diz-se em vácuo quando a densidade de partículas nele existente é inferior à que se encontra na atmosfera a pressões e temperaturas normais [20].

Na produção de filmes finos deve-se utilizar vácuo com pressão o mais baixa possível para assim reduzir ao máximo as contaminações indesejadas. Esta é a razão principal de se utilizar vácuo, pois se a deposição por esta técnica fosse feita à pressão ambiente, para além de se introduzir no substrato o material que se pretende depositar, também se depositaria azoto, oxigénio, dióxido de carbono e outras substâncias.

O vácuo pode ser classificado de primário, alto, muito alto e ultra alto [20]. Os filmes finos são realizados em alto vácuo e muito alto vácuo. Na Figura 2.6 têm-se uma tabela que relaciona os vários estados de vácuo com a pressão.

Pressões (mbar)	Zonas de pressão	Livre percurso médio (ar à temperatura ambiente) λ (cm)	N.º de molé- culas por cm ³ n	N.º de colisões por seg. com 1 cm ² de parede $\frac{1}{4} n \bar{v}$	Altitudes em rela- ção à Terra com condições equivalentes (Km)
10 ³	Pressão atmosférica	7 × 10 ⁻⁶	2 × 10 ¹⁹	3 × 10 ²³	nível do mar
10 ²					
10					
1	Vácuo primário	7 × 10 ⁻³	2 × 10 ¹⁶	3 × 10 ²⁰	45
10 ⁻¹					
10 ⁻²					
10 ⁻³	Alto Vácuo	7	2 × 10 ¹³	3 × 10 ¹⁷	90
10 ⁻⁴					
10 ⁻⁵					
10 ⁻⁶	Vácuo muito alto	7 × 10 ³	2 × 10 ¹⁰	3 × 10 ¹⁴	160
10 ⁻⁷					
10 ⁻⁸					
10 ⁻⁹	Ultra- -alto vácuo	7 × 10 ⁶	2 × 10 ⁷	3 × 10 ¹¹	450
10 ⁻¹⁰					
10 ⁻¹¹					
10 ⁻¹²		7 × 10 ⁹	2 × 10 ⁴	3 × 10 ⁸	1000
10 ⁻¹³					
10 ⁻¹⁴					
10 ⁻¹⁵		7 × 10 ¹² (200 anos-luz)	20	3 × 10 ⁵	

Figura 2.6 - Comparação das pressões com várias grandezas físicas [20]

O livre percurso médio é distância média percorrida por uma molécula entre duas colisões sucessivas [20], ou seja, é a distância que um átomo percorre sem chocar com outro átomo. Quanto maior a pressão, maior será o número de colisões e menor será o livre percurso médio.

As bombas de vácuo são elementos responsáveis para criar o vácuo, ou seja, baixar a pressão. As bombas de vácuo podem-se classificar de bombas primárias e bombas secundárias. As bombas primárias incluem as bombas rotativas e as bombas roots. As bombas secundárias são as bombas de difusão, as bombas turbomoleculares e as bombas criogénicas.

As bombas primárias são as primeiras a entrar em funcionamento e são responsáveis por baixar a pressão atmosférica até 10^{-2} ou 10^{-3} mbar (vácuo primário). Normalmente, as bombas secundárias fazem-se acompanhar por uma bomba primária atrás e são responsáveis por baixar a pressão até 10^{-6} mbar (vácuo secundário).

Na Figura 2.7 é visível a margem de pressões em que as bombas de vácuo operam.

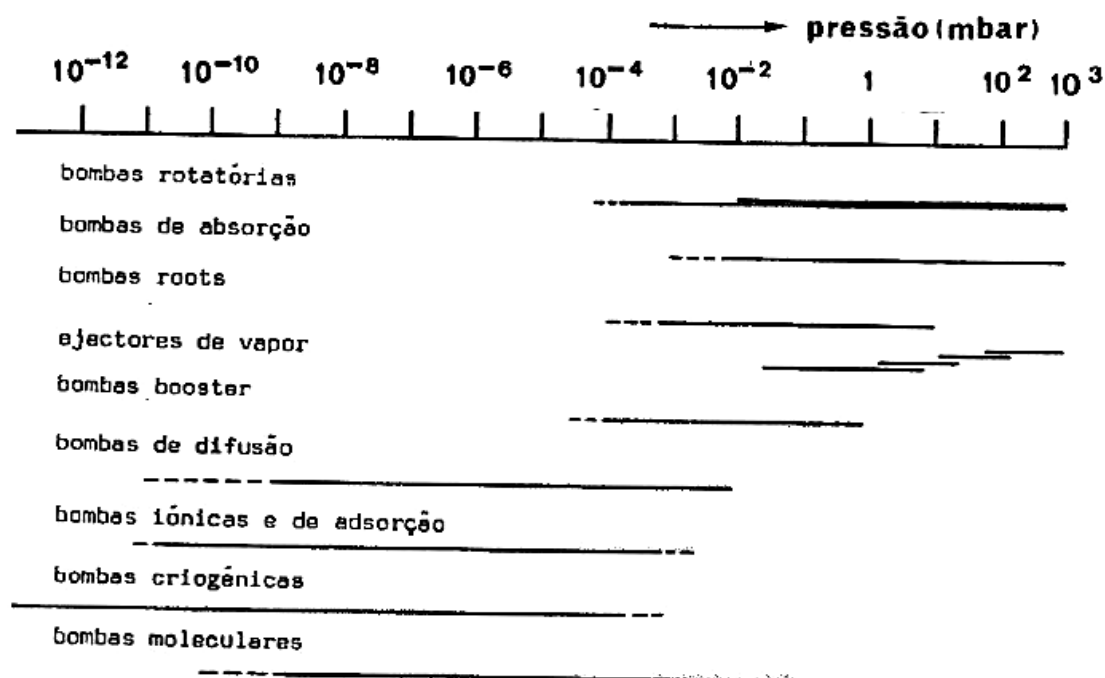


Figura 2.7 - Pressões atingidas pelas bombas de vácuo [20]

2.3. Deposição Física em Fase Vapor

A deposição física em fase de vapor (PVD - *Physical Vapours Deposition*) consiste num conjunto de técnicas que permitem a produção de filmes finos.

O material de uma fonte (também designado de alvo) sólida ou líquida é vaporizado na forma de átomos ou moléculas e é transferido para o substrato na forma de vapor por uma atmosfera de baixa pressão gasosa ou vácuo onde condensa [9].

Os processos de deposição PVD podem ser divididos em evaporação ou pulverização catódica (*Sputtering*). A deposição através da técnica de evaporação foi relatada por Faraday em 1857, enquanto que a técnica *Sputtering* foi relatada em 1852 por Grove [19].

Apenas se abordará a técnica *Sputtering* por ser a técnica utilizada para a realização dos filmes finos.

2.3.1. Pulverização Catódica – “*Sputtering*”

A deposição de filmes finos através da técnica pulverização catódica é muito utilizada nos dias de hoje.

A pulverização catódica é uma técnica em que o material de um alvo é bombardeado por partículas energéticas (neste caso iões) provocando o arranque de átomos deste.

Na Figura 2.8 encontra-se um esquema de um sistema de pulverização catódica.

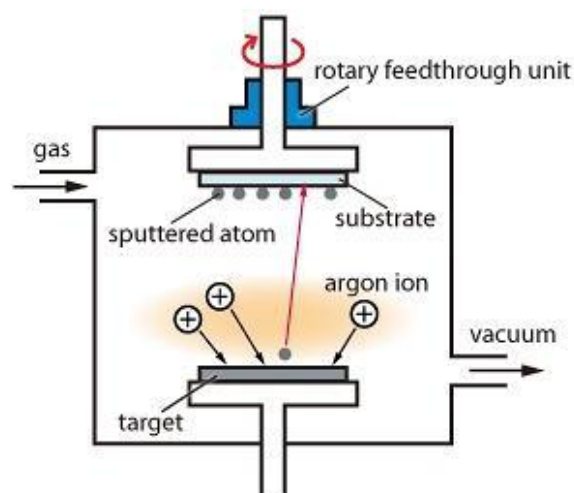


Figura 2.8 - Sistema de pulverização catódica [21]

O princípio de funcionamento consiste na aplicação de um potencial negativo no alvo. Por sua vez, a câmara encontra-se em vácuo e ligada a uma fonte de tensão positiva. Deste modo, estabelecer-se-á uma descarga eléctrica, que ionizará um gás inerte (gás de trabalho), normalmente árgon, que é enviado para dentro da câmara.

Consequentemente, as partículas de árgon ionizado embatem na superfície do alvo removendo o material deste. Parte dos átomos removidos são projectados para o substrato, onde condensam, dando origem ao crescimento do filme [22] [23].

Quando neste processo, para além de ser introduzido um gás inerte é adicionado um gás reactivo classifica-se esta técnica com pulverização catódica reactiva. Nesta técnica estão presentes reacções químicas entre os átomos do material do alvo e os átomos do gás [24].

A pulverização catódica pode, ainda, utilizar fontes de corrente contínua (d.c.), fontes de rádio-frequência (RF) e magnetrões. Por vezes, existem uma combinação entre eles [24] [25].

A utilização de fontes d.c. na pulverização catódica só é possível em alvos cujo material seja condutor, caso contrário, no caso de o alvo ser de material isolante ou com pouca condutividade existe uma acumulação de carga positiva na superfície, aumentando o potencial deste, provocando a extinção da descarga [22] [25]. Para solucionar este problema é utilizado uma fonte RF. Periodicamente é invertido a voltagem do alvo. Assim, quando o ciclo é positivo são atraídos electrões e quando o ciclo é negativo são atraídos iões [22] [25]. A frequência vulgarmente utilizada é de 13,56 MHz mas variam de 5 a 30 MHz [9] [22].

2.3.1.1. Interações na superfície do alvo

O alvo quando sujeito ao bombardeamento de iões produz vários tipos de radiação e ainda resultam partículas da interacção dos iões com a superfície. Na Figura 2.9 pode-se ver que existem partículas que são reflectidas e partículas pulverizadas, emissão de electrões secundários e implantação de iões no alvo [22] [26].

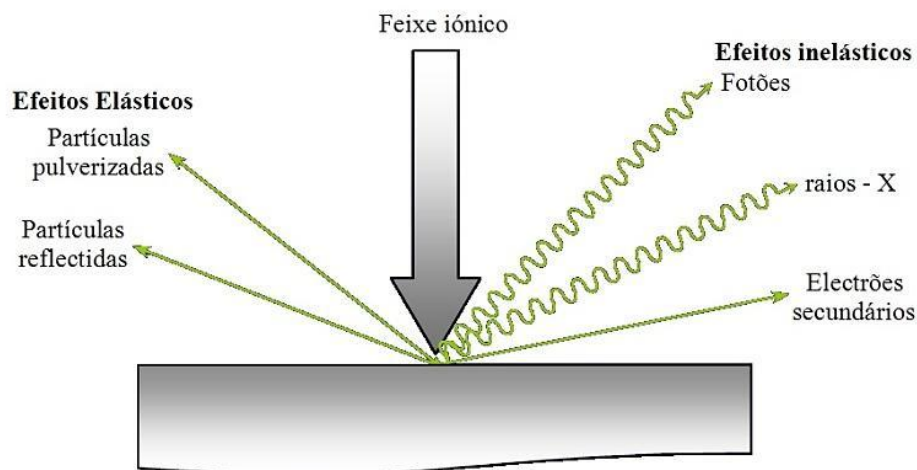


Figura 2.9 - Interação ião-superfície [22]

Consoante a densidade energética, o ângulo de incidência e as características do material do alvo tem-se 4 tipo regimes [22] [23] [26]:

- Gama de energias muito baixas: as partículas incidentes têm energia inferior a 15eV e por isso não se conseguem retirar átomos do alvo;
- Colisão única: a energia das partículas situa-se na faixa dos 20 a 10³eV. A força de ligação dos átomos do alvo é quebrada permitindo que este seja arrancado;
- Colisão em cascata linear: a densidade energética das partículas varia entre o 1 e os 50keV. Os átomos do alvo entram em colisão não só com as partículas energética mas também entre si, o que leva a que se desprendam do alvo.
- Colisão em espiga: a densidade energética das partículas é elevada (50keV a MeV). Neste caso, pouco são os átomos arrancados pois sucedem-se colisões secundárias entre os átomos. Os átomos ficam então implantados no alvo.

Os diferentes regimes de colisão podem ser visíveis na Figura 2.10, onde a) representa a colisão única, b) a colisão em cascata linear e c) a colisão em espiga.

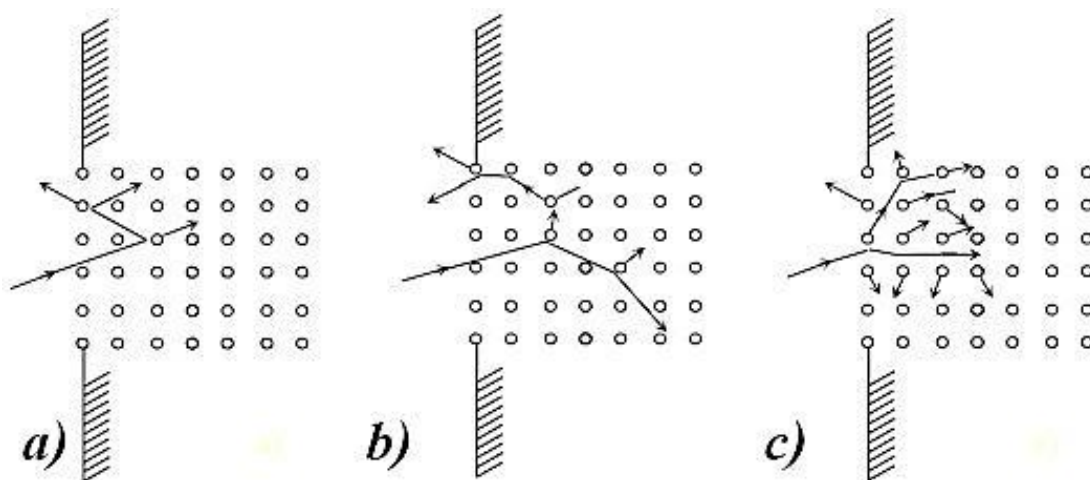


Figura 2.10 - Regimes da Pulverização: a) colisão única; b) colisão em cascata linear; c) colisão em espiga [22]

2.3.1.2. Pulverização Catódica em Magnetrão

Neste trabalho foi utilizada a técnica de pulverização catódica em magnetrão.

O processo de pulverização catódica em magnetrão veio solucionar alguns problemas como, a baixa taxa de deposição e a baixa eficiência de ionização do plasma que originam um aquecimento excessivo no substrato [10] [25] [26].

A utilização de um magnetrão planar gera um campo magnético paralelo ao alvo.

O campo magnético obriga os electrões a descreverem trajectórias helicoidais à volta da linha de campo e a permanecem perto do alvo reduzindo as perdas de material para a parede, e aumentando a probabilidade de ionização, ou seja, maior número de colisões entre os electrões e os átomos do gás de trabalho. Os átomos ionizados aceleram para a superfície do alvo arrancando átomos deste que são ejectados para o substrato [10] [22].

Na Figura 2.11 é visível um esquema do processo de pulverização catódica em magnetrão.

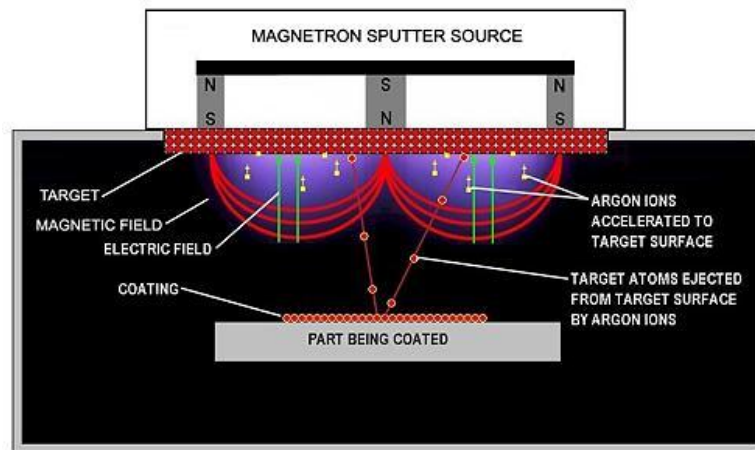


Figura 2.11 - Diagrama esquemático do processo de pulverização catódica em magnetrão [27]

Neste processo as vantagens são:

- A nível ambiental é uma tecnologia limpa;
- As taxas de deposição são elevadas;
- A perda de material é menor;
- Permite controlar a espessura dos revestimentos;
- Boa adesão do filme ao substrato;

As desvantagens são:

- Custo elevado do equipamento;
- Dificuldade de depositar em geometrias complexas;
- Pouca utilização do material do alvo.

Inicialmente, os revestimentos realizados foram efectuados no equipamento do Laboratório de Investigação – Revestimentos Funcionais II do Departamento de Física. Neste laboratório, foram realizados vários filmes coloridos com cor de interferência (óxidos de titânio).

Numa fase final, foram realizados os filmes finos pretos sendo estes realizados no equipamento do Laboratório Interdisciplinar de Materiais Funcionais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho. Neste equipamento foram realizados filmes finos de carboneto de titânio e óxido de titânio.

Os equipamentos utilizados na produção dos filmes finos constam na Figura 2.12, onde a) é o equipamento referente ao Departamento de Física e b) o equipamento utilizado ao Departamento de Engenharia Mecânica.

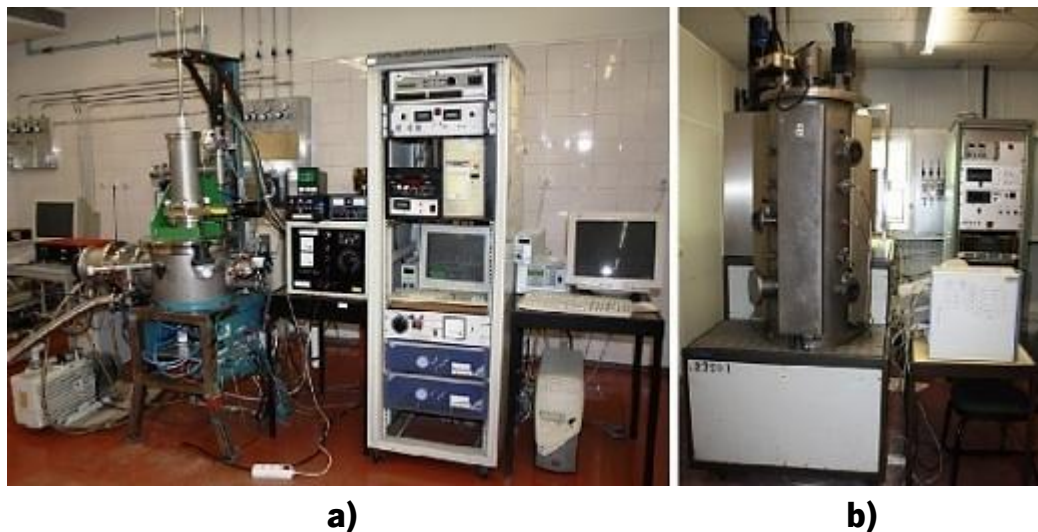


Figura 2.12 - Equipamentos de deposição utilizados: a) do Departamento de Física; b) do Departamento de Engenharia Mecânica

O protocolo para a deposição dos filmes é:

- Colocação das amostras na câmara, antecedida por uma limpeza eficiente (álcool e manuseamento com luvas);
- Introduzir Árgon;
- *Etching* nas amostras;
- *Etching* do alvo;
- Introdução do Árgon.

2.3.1.3. Microestrutura – Modelo Thornton

Como foi dito anteriormente, o crescimento dos filmes finos são afectados pelo processo de deposição e pelo substrato.

Na literatura existem alguns modelos de estruturas por zonas que relacionam a microestrutura dos filmes finos tendo em conta os parâmetros utilizados. Inicialmente, Movchan e Demchishin propuseram um modelo para filmes finos obtidos pela técnica de evaporação. O modelo proposto (Figura 2.13) encontra-se dividido por 3 zonas e são em função do quociente da temperatura do substrato (T) com a temperatura de fusão do material (T_m) [17] [25].

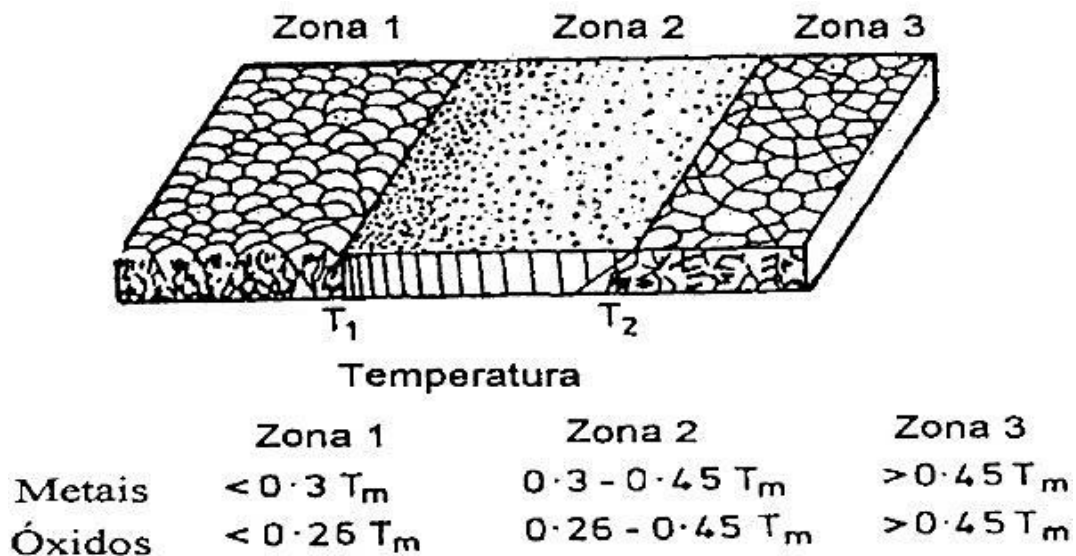


Figura 2.13 - Modelos de zonas estruturais proposto por Movchan e Demchishin [17]

O modelo anterior foi modificado por Thornton. O modelo de Thornton caracteriza os filmes finos obtidos por *Sputtering*. Em relação ao modelo anterior, este está dividido em 4 zonas, sendo que a microestrutura encontra-se relacionada em função da razão de T/T_m e da pressão do gás de trabalho [25]. Na Figura 2.14 encontra-se representado o modelo de estruturas por zonas proposto por Thornton, bem como uma vista lateral desse modelo.

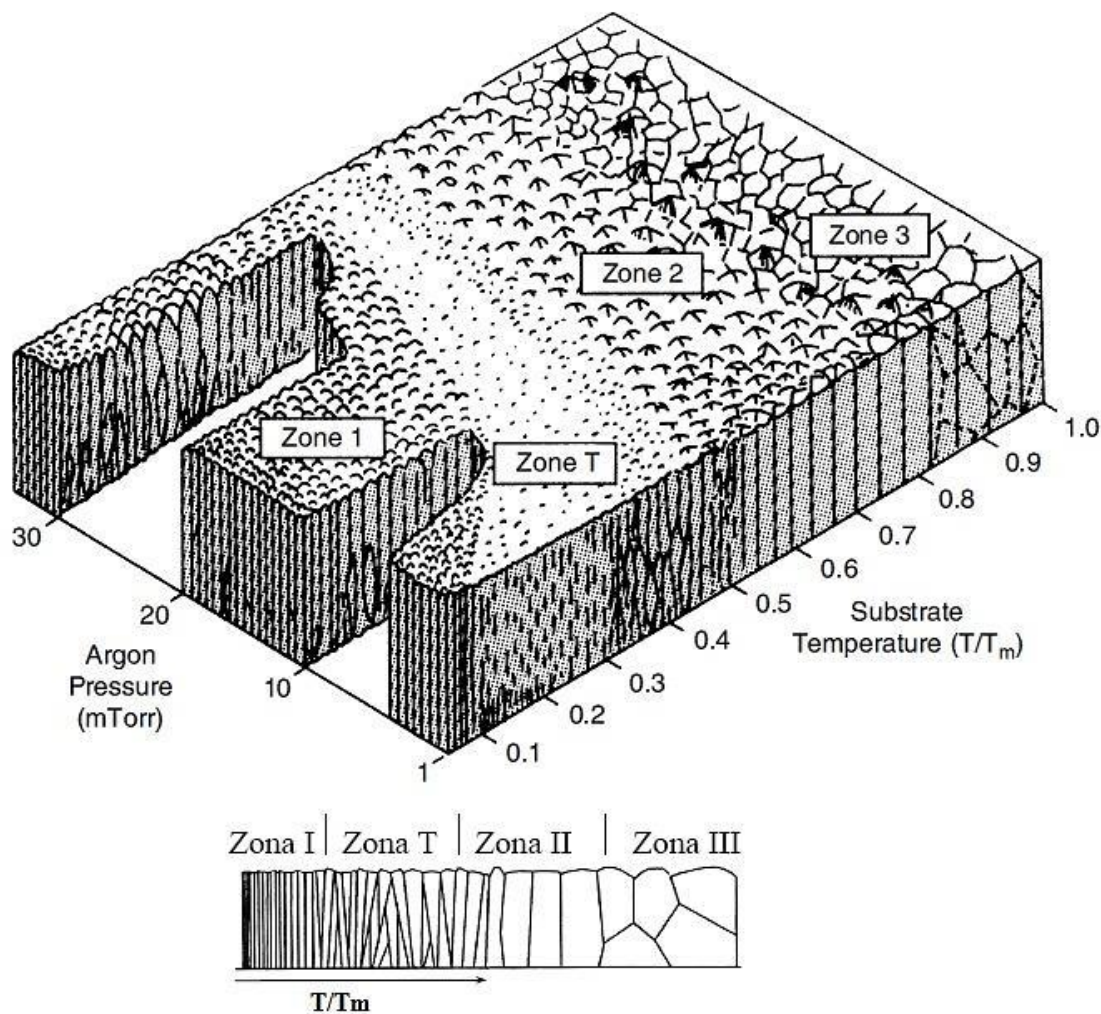


Figura 2.14 - Modelo de microestrutura proposto por Thornton (T – temperatura do substrato e T_m – temperatura de fusão do material) [22] [28]

A zona 1 ($T/T_m < 0,3$) caracteriza-se por apresentar uma estrutura colunar fina e a aberta promovidas pela rugosidade do substrato e de uma deposição oblíqua em relação à superfície da amostra [26] [29].

A zona T ($0,3 < T/T_m < 0,5$) corresponde a uma zona de transição entre a zona 1 e a zona 2. Esta zona apresenta uma estrutura colunar densa resultante da baixa pressão do gás de trabalho. Nesta zona, os filmes apresentam uma baixa ductilidade, uma resistência alta e são duros [26] [29].

A zona 2 ($0,5 < T/T_m < 0,7$) apresentam estruturas colunares largas e densas. O revestimento apresenta propriedades como a baixa ductilidade e alta dureza [26] [29].

A zona 3 ($0,7 < T/T_m < 1$) é caracterizada por apresentar grãos equiaxiais resultantes da elevada pressão e temperatura [29].

2.4. Electrodeposição

A electrodeposição é um processo alternativo de deposição de revestimentos. Como foi mencionado, esta técnica é considerada uma fonte de poluição ambiental.

Esta técnica baseia-se na deposição de um revestimento metálico no substrato através de processo de electrólise. A electrólise consiste na deposição de iões através do fornecimento de energia eléctrica. Na electrodeposição, um cátodo (material a ser revestido) é ligado a um pólo negativo e um ânodo ligado a um polo positivo de uma fonte de corrente contínua, encontrando-se imersos numa solução electrolítica [19] [30].

Existem um conjunto de factores importantes nesta técnica, sendo eles a densidade da corrente, a temperatura, a composição da solução, entre outros (Figura 2.15). Podem ser feitas inúmeras deposições de metais através desta técnica, dentro dos quais se destacam a deposição de crómio, cobre, níquel, prata, ouro, ródio e zinco [5] [30].

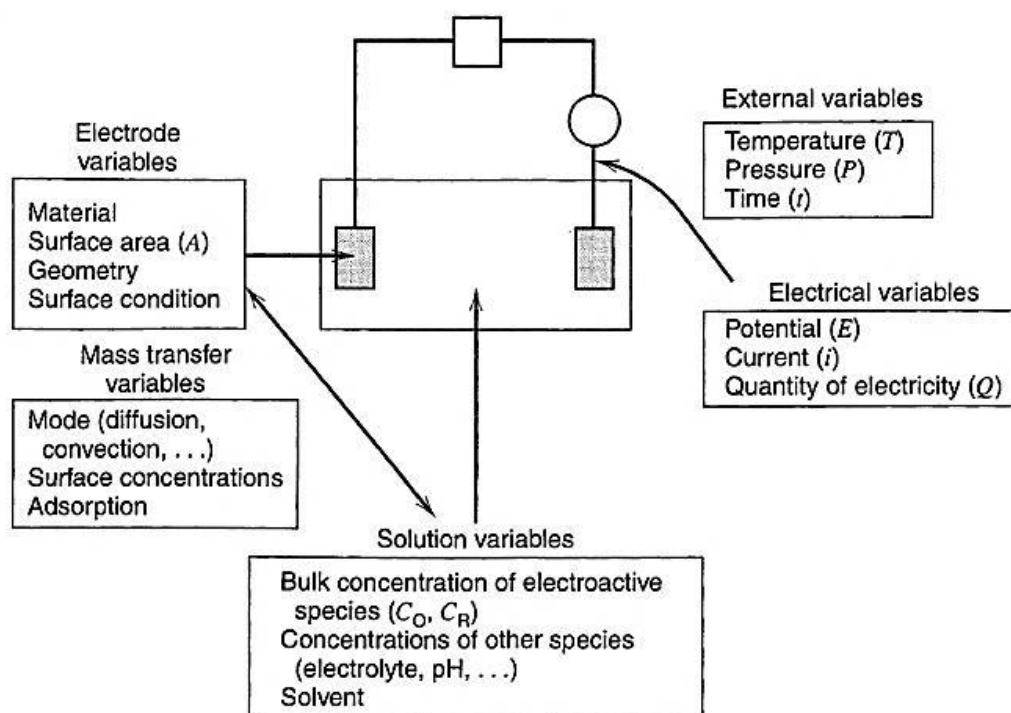


Figura 2.15 - Variáveis que afectam a taxa de reacção do eléctrodo [31]

Esta técnica tem como objectivo conferir ao substrato a revestir certas características como: aparência (bijutarias, painéis cromados), brilho, dureza, resistência a corrosão (colunas de sustentação metálicas de pontes) ou abrasão, entre outros [32].

Na Figura 2.16 encontra-se representada uma electrodeposição de prata, no qual o ânodo é a barra de prata e o cátodo é uma colher de ferro.

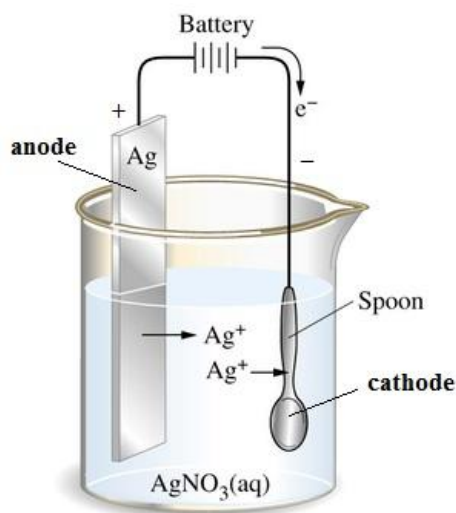


Figura 2.16 - Electrodeposição de prata [33]

Para se electrodepositar ou galvanizar uma dada peça, esta precisa de passar por uma série de processos, sendo estes [34]:

- Limpeza/desengordurante: tem como finalidade remover as impurezas na superfície da peça, permitindo assim que a fixação do metal a revestir seja mais eficiente. Frequentemente, são mais utilizados 2 tipos de desengordurantes: o desengordurante numa solução alcalina e o desengordurante electrolítico. O desengordurante alcalino é uma solução aquosa contendo sais alcalinos juntamente aditivos. A sua função é retirar os contaminantes da superfície e deixa-los em suspensão. No desengordurante electrolítico é usada uma solução com maior concentração de desengordurante que na solução alcalina. Neste é empregue uma corrente eléctrica na peça, sendo que a remoção ocorre pela formação de hidrogénio (H_2) no cátodo e oxigénio (O_2) no ânodo.
- Activação: esta etapa é utilizada para remover qualquer deposição causada pela oxidação do metal da peça, que pode prejudicar a fixação do metal a depositar. Neste processo são, geralmente, utilizadas soluções de ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou ácido nítrico, de baixa concentração.
- Banhos de cobre: Normalmente, antes da deposição dos metais nobres, são efectuados 2 tipos de banho de cobre: o “cobre alcalino” e o “cobre ácido”. O “cobre alcalino” cria uma camada

protectora contra a acidez do “cobre ácido”, sendo este último responsável pelo nivelamento da peça. Assim, é dispensável o polimento novamente da peça antes do banho de níquel.

- Banho de níquel (niquelação): este banho serve para melhorar o aspecto da peça, corrigindo desta forma as imperfeições que esta possa ter. No caso de a peça ainda ser revestida com ouro, este banho evita que o cobre migre para a camada de ouro. Hoje em dia, o níquel vem sendo substituído pelo bronze na fabricação de bijutarias devido à sua característica alérgica.
- Camada final: Os metais mais usados são a prata (Ag), o ouro (Au) e o ródio (Rh). O ródio é usado em aplicações técnicas e decorativas, apresentando como propriedades principais a sua dureza e resistência ao desgaste. Quando aplicado sobre a prata, evita o aparecimento de manchas nas peças.

A electrodeposição foi realizada seguindo um conjunto de condições descritas na Tabela 2.1. Estas acções foram realizadas recorrendo ao equipamento ilustrado na Figura 2.17, que se encontra no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Funcionais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho.

Tabela 2.1 - Condições da electrodeposição (dados do fabricante)

ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMP. (°C)	TEMPO	OBSERVAÇÕES
DESENGORDURAR	40g/L	4,5	-	2 min	-
Passar por água corrente					
ACTIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE	Água destilada + 5 a 15% ácido sulfúrico			2 s	Só para Ródio directo na prata. Não se faz na deposição de Cu ou Au.
Passar por água destilada					
Deposição de RÓDIO (Rh)	-	2,5 a 3,5	30-40	40s	
Deposição de OURO (Au)	-	2,5 a 5	60	10 a 15s	
Deposição de NÍQUEL (Ni)	-	1,0 a 1,5	60	1 min	Usar ânodo de Níquel
Deposição de COBRE (Cu)	-	0,5 a 0,7	45	10 a 15s	
Passar por água destilada					



Figura 2.17 - Equipamento utilizado para a electrodeposição: A) desengordurante, B) água destilada, C) solução para activar a superfície e D) soluções para revestir as amostras

Tendo em conta a numeração alfabética da figura, o recipiente A continha uma solução para desengordurar as amostras, o recipiente B continha a água destilada, o recipiente C continha a solução para activar a superfície e o recipiente D continha os banhos a depositar nas amostras, o qual era mudado consoante a deposição pretendida.

Na Figura 2.18 é possível visualizar as soluções de cobre (A), ródio (B) e níquel (C) e o desengordurante electrolítico (D) utilizado.



Figura 2.18 - Solução de: A) cobre, B) ródio, C) níquel e D) desengordurante electrolítico

A fase de desengordurar tem como objectivo limpar as superfícies das amostras, para que a adesão das soluções a depositar seja mais eficiente.

A fase de activação da superfície só foi empregue na deposição do ródio quando aplicada directamente na prata. Esta etapa tem como objectivo remover a oxidação da superfície das amostras. A “barreira” que se cria devido a este fenómeno (oxidação) prejudica a deposição de outros metais [34] [35]. Para activar a superfície, foi utilizada uma solução de água destilada mais 10% de ácido sulfúrico.

3. Amostras e Filmes Finos

A deposição dos filmes finos foi realizada em 6 tipos de amostras diferentes, sendo elas: prata fundida, latão, aço inoxidável, aço galvanizado, prata laminada e latão laminado.

A prata (Ag) é um elemento químico da tabela periódica pertencente à classe dos metais de transição, apresentando uma cor prateada e brilhante. À temperatura ambiente, a prata encontra-se no estado sólido [36]. No presente trabalho, os revestimentos foram realizados em prata obtida pelos processos de fundição e laminagem.

O latão é uma liga metálica de cobre (Cu) e zinco (Zn). Este ainda pode conter outros elementos como o alumínio (Al), o ferro (Fe), o níquel (Ni) e o silício (Si) mas em menores quantidades [36] [37].

O aço inoxidável é uma liga de ferro (Fe) e cromo (Cr), contendo no mínimo 11% de Cr. Os aços inoxidáveis apresentam uma elevada resistência à corrosão e podem conter outros elementos como níquel (Ni), molibdênio (Mo) e titânio (Ti) [36].

O aço galvanizado é uma liga constituída, essencialmente, por ferro (Fe) e carbono (C), sendo que a percentagem de carbono é inferior a 2,11%. Este aço foi sujeito ao processo de galvanoplastia (electrodeposição) [36].

Devido à falta de informação quanto à composição química dos materiais e à designação do tipo de material, na Tabela 3.1 estão indicadas as propriedades mecânicas e térmicas de materiais *standards*.

Tabela 3.1 - Propriedades térmicas e mecânicas dos substratos [25] [36].

Material	Temperatura de fusão (°C)	Dureza (kg/mm ²)	Densidade (g/cm ³)	Módulo de Young (kN/mm ²)	Coeficiente de Expansão Térmica (10 ⁻⁶ /K)	Condutividade Térmica (W/mK)	Tensão de Ruptura (MPa/m ^{-1/2})
Prata	962	280	10,5	83	18,9	429	114,8
Latão	916	172	8,5	103,4	20,5	116	275
Aço	1400	900	7,86	210	11,7	52,9	50-170

Os filmes finos produzidos foram 3: óxido de titânio (TiO₂) e carboneto de titânio (TiC) e ainda a filmes com multicamadas (TiC + TiO₂). Na Tabela 3.2 estão indicadas as propriedades térmicas e mecânicas dos filmes finos produzidos.

Tabela 3.2 - Propriedades térmicas e mecânicas dos filmes finos [22] [29]

Material	Temperatura de fusão (°C)	Dureza (kg/mm ²)	Densidade (g/cm ³)	Módulo de Young (kN/mm ²)	Coeficiente de Expansão Térmica (10 ⁻⁶ /K)	Condutividade Térmica (W/mK)	Tensão de Ruptura (MPa/m ^{-1/2})
TiO ₂	1867	1100	4,25	205	9,0	9	-
TiC	3067	2800	4,93	470	8,0 - 8,6	34	0,46

4. Caracterização do filme

Os filmes finos podem ser caracterizados pela análise das suas propriedades como: a morfologia, a espessura, composição, adesão, dureza, estrutura, acabamento superficial, entre outros [38].

Nos subcapítulos seguintes são apresentadas e descritas as técnicas de preparação, as técnicas de análise e os testes efectuados sobre o substrato.

4.1. Técnicas de preparação de superfícies

Antes de se proceder à deposição dos filmes em todas as amostras, foi feita a preparação das superfícies. Inicialmente, as amostras foram polidas até 1 μm e depois limpas com álcool.

A preparação das amostras é muito importante, pois se uma dada amostra contém imperfeições, estas notar-se-ão ainda mais depois de revestidas. Quanto mais polida e espelhada for a amostra, melhor será a adesão do filme. Se, pelo contrário, a superfície for bastante rugosa, perderá brilho e apresentará um aspecto baço.

4.1.1. Polimento

Para o polimento das amostras, recorreu-se a uma sequência de lixas, para que, no final, as amostras apresentassem uma superfície espelhada e com o mínimo de defeitos possíveis (visíveis a olho nu). No caso de algumas amostras, só foi efectuada a passagem numa lixa de granulometria maior, e depois um pano com partículas de diamante em pó e lubrificante.

A sequência de lixas utilizada foi:

- 120;
- 400;
- 600;
- 1200;
- 2500;
- 4000;
- Pano + *spray* de diamante de 1 μm + lubrificante.

O polimento foi efectuado numa máquina própria para esse efeito, existente no Laboratório de Metalurgia – Microscopia e Metalografia do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho. Na Figura 4.1 pode-se ver a máquina de polir que foi utilizada.



Figura 4.1 - Máquina de polir

O resultado do polimento em algumas amostras utilizadas neste trabalho é visível na Tabela 4.1, onde se verifica que as superfícies destas ficaram espelhadas.

Tabela 4.1 - Amostras polidas

Amostras	prata fundida	latão	aço inox	aço galvanizado	prata laminada	latão laminado
Amostras não polidas (início)						
Amostras polidas						

4.1.2. Limpeza

O pré-tratamento das superfícies é um factor importante na deposição de filmes finos. Este irá afectar o crescimento do filme (textura, densidade), a aderência do filme ao substrato e o aspecto (rugosidade, coloração, brilho) [22].

Existem dois tipos de limpeza: uma efectuada dentro da câmara de deposição (*in situ*) e outra efectuada fora da câmara (*ex situ*). A limpeza é importante para a remoção de contaminantes (pó, dedadas e outras partículas de sujidade) e para criar micro/nano defeitos na superfície com vista a melhorar a adesão.

A limpeza com recurso a solventes, nomeadamente, etanol, acetona e água destilada é uma técnica muito utilizada pela sua simplicidade, sendo um tipo de exemplo de uma limpeza fora da câmara [22].

Neste trabalho as amostras foram limpas com etanol e aquando da deposição foi realizado um *etching in situ*.

A limpeza *in situ* realizada foi a limpeza por pulverização ou limpeza por bombardeamento iónico (*etching*) (Figura 4.2). O princípio é idêntico à técnica pulverização catódica, mas neste caso o potencial negativo é aplicado no porta-amostras. Devido à diferença de potencial, o gás de trabalho enviado para dentro da câmara ficará ionizado e embaterá na superfície das amostras, removendo alguma quantidade de material, ficando a amostra limpa.

Além de remover as contaminações da amostra, o *etching* permite criar microdefeitos na superfície da amostra.

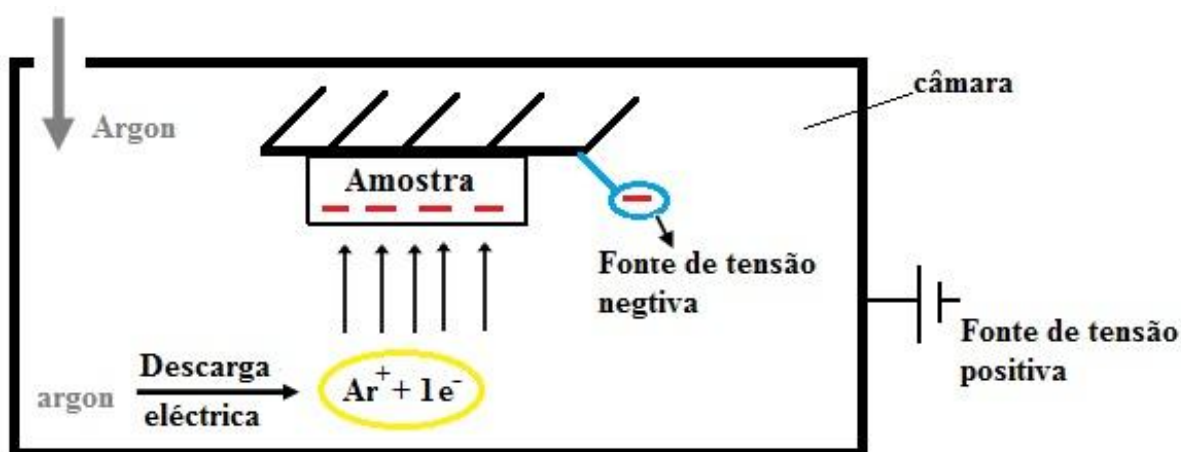


Figura 4.2 - Princípio da limpeza *in situ*

4.2. Técnicas de Análise

4.2.1. Microscopia Óptica

O microscópio óptico é um aparelho que permite ver a morfologia das amostras. Este instrumento é composto por um conjunto de lentes que permitem ampliações significativas, ou seja, permite visualizar pequenos defeitos superficiais (risco, poeiras, etc.) impossíveis de ver a olho nu.

O microscópio utilizado (Figura 4.3) está ligado a um computador permitindo, desta forma, guardar imagens do estado superficial das amostras, que posteriormente foram tratadas de modo a saber quantitativamente a percentagem de riscos presentes. Este microscópio encontra-se no Laboratório de Análise de Superfícies do Departamento de Física da Universidade do Minho.

A superfície dos substratos foi ampliada 50 vezes, o que permitiu uma melhor análise quantitativa dos defeitos existentes (riscos).

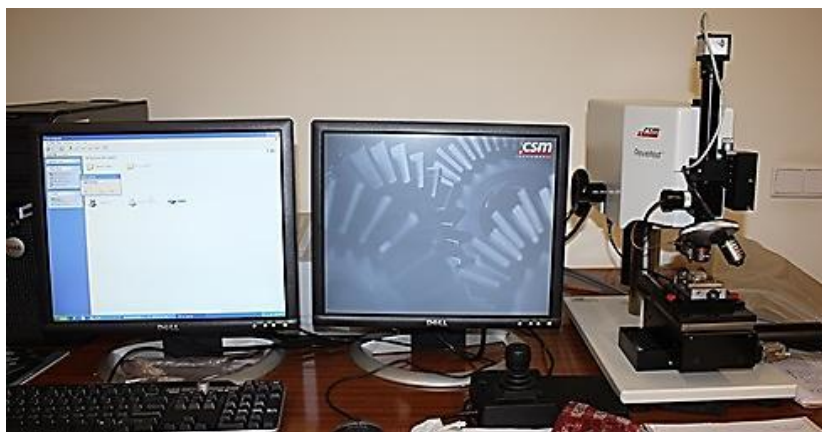


Figura 4.3 - Microscópio Óptico

4.2.2. Cor

Para além de outras propriedades, o brilho e a cor são propriedades importantes de um revestimento decorativo [26].

Principalmente, a luz, a visão do ser humano e a matéria de que um dado objecto é construído são factores dos quais estão dependentes a cor de um objecto. Parte da luz que chega a um material é absorvida, enquanto a outra quantidade é transmitida ou reflectida. Se um dado material for transparente, a luz é transmitida; se o material for opaco, a luz é reflectida. O brilho está relacionado com a quantidade de luz que é reflectida pela superfície [39].

O olho humano consegue captar e interpretar diferentes comprimentos de uma onda do espectro electromagnético num intervalo de 380nm a 760nm. Aos diferentes comprimentos de onda deste intervalo estão associadas diferentes cores. Na Figura 4.4 pode-se ver as diferentes cores associadas ao espectro de luz visível do ser humano [40].

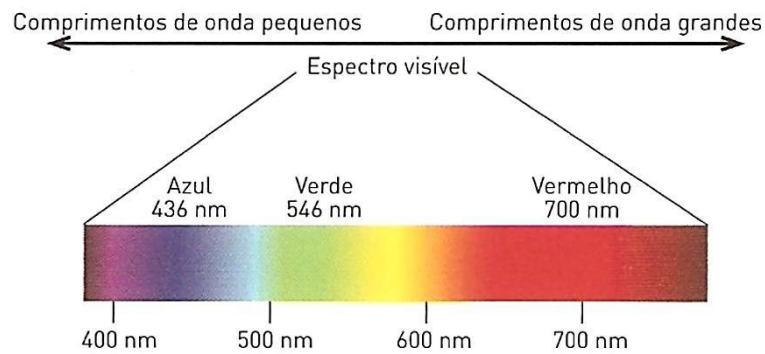


Figura 4.4 - Espectro de luz visível do ser humano [40]

Existem diversos sistemas para medir a cor. Apenas será abordado o sistema CIELab 1976.

4.2.2.1. Sistema CIELab 1976

No sistema CIELab 1976, a cor é identificada segundo 3 parâmetros: L^* , a^* e b^* . O parâmetro L^* indica o grau de luminosidade e os parâmetros a^* e b^* indicam as coordenadas cromáticas. O parâmetro L varia entre os valores de 0 (preto) e de 100 (branco). O parâmetro a^* indica coordenadas de cor entre o vermelho (quando $a^* > 0$) e o verde (quando $a^* < 0$). Por sua vez, o parâmetro b^* indica coordenadas de cor entre amarelo (quando $b^* > 0$) e o azul (quando $b^* < 0$) [25].

Desta forma, quando são conhecidos estes 3 parâmetros consegue-se caracterizar a cor de um dado objecto. Na Figura 4.5 está representado o espaço de cor CIELab.

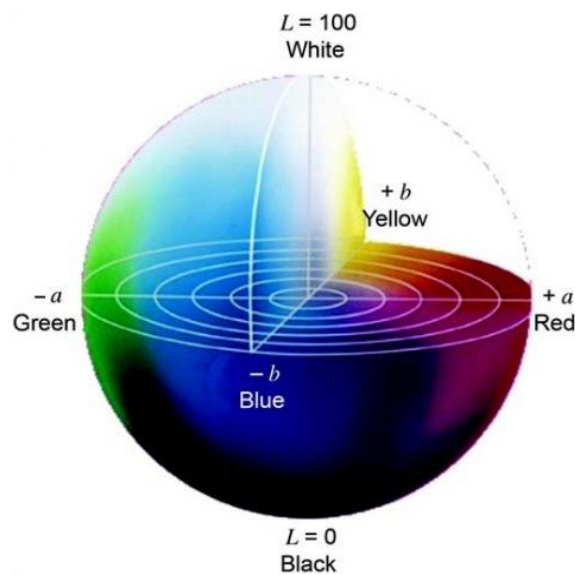


Figura 4.5 - Espaço de cor CIELab [41]

A cor dos revestimentos foi caracterizada através de um espectrofotômetro (Figura 4.6) existente no Laboratório de Análise de Superfícies do Departamento de Física da Universidade do Minho.



Figura 4.6 - Espectrofotômetro Minolta CM-2600d

4.2.3. Dureza – Indentação

A indentação é uma técnica utilizada para determinar as propriedades mecânicas dos revestimentos, como é o caso da dureza. As indentações devem ser efectuadas de modo a que se vejam apenas as propriedades dos revestimentos, isto é, de modo a não existir influências das propriedades da amostra. Contudo, nem sempre é possível eliminar a interferência da amostra, pelo que o resultado da dureza é influenciado pelo filme e pela amostra.

A dureza de um material pode ser definida como a resistência à penetração ou deformação permanente [42] [43].

Os ensaios de dureza consistem na aplicação de uma carga sobre um indentador que, por sua vez, exercerá pressão sobre a superfície do material. Quanto mais duro o material, menor e menos profundo será a marca deixada pelo indentador e maior será o índice de dureza [42] [43].

Existem vários tipos de ensaios de dureza. No presente trabalho, a microdureza dos filmes produzidos foi realizada pelo ensaio de microdureza *Vickers*.

O indentador do tipo *Vickers* tem a forma de uma pirâmide de diamante de base quadrangular, fazendo um ângulo de 136° entre faces opostas (Figura 4.7) [44].

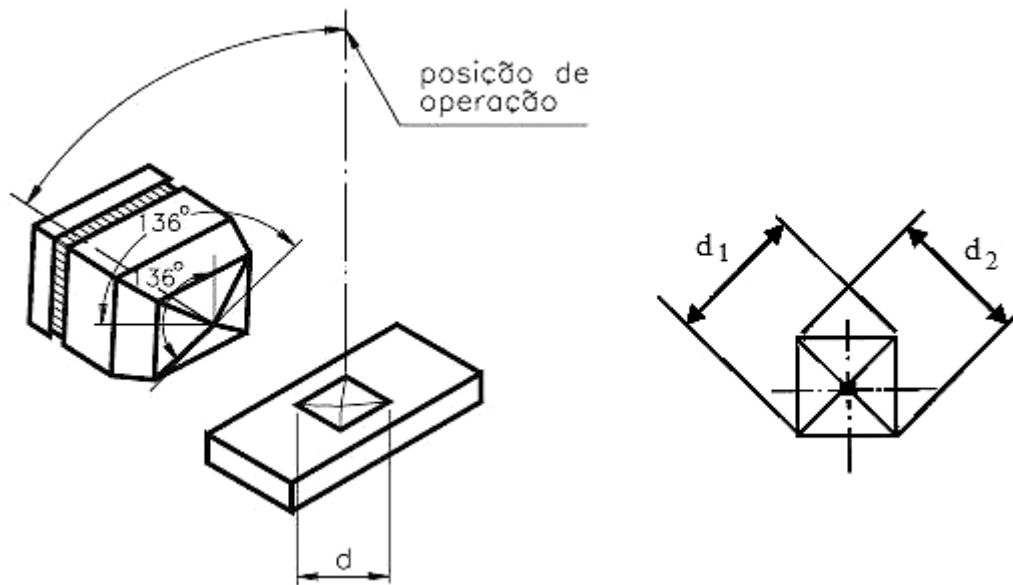


Figura 4.7 - Indentador tipo Vickers [45]

O valor da dureza *Vickers* (HV) pode ser calculado pela equação apresentada abaixo [44] [45]:

$$Vickers(HV) = \frac{F}{A} \quad (4.1)$$

Em que:

- F é a carga aplicada (gf);
- A é a área da pirâmide (μm^2).

A área é calculada recorrendo á seguinte fórmula:

$$A = \frac{d^2}{2 \operatorname{sen} \left(\frac{136}{2} \right)} \quad (4.2)$$

Em que:

- d é a diagonal média (μm).

A diagonal média (equação 4.3) é obtida pela média das medidas das diagonais (d_1 e d_2) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide (ver Figura 4.7), lidas no equipamento de ensaio.

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (4.3)$$

Substituindo, a equação 2 na primeira fórmula obtém-se:

$$HV = \frac{F}{\frac{d^2}{2 \sin 68^\circ}} \Rightarrow HV = \frac{F \times 2 \sin 68^\circ}{d^2} \Rightarrow HV \approx \frac{1854,4 \times F}{d^2} \quad (4.4)$$

De forma a facilitar o processo de cálculo, foram consultadas tabelas disponibilizadas pelo fabricante do equipamento, no qual consoante o valor medido da diagonal média é indicado o valor da microdureza. As tabelas da dureza *Vickers* consultadas encontram-se em anexo (Anexo A).

A medição da microdureza dos filmes finos foi realizada com recurso a um microdurómetro *Vickers* (Figura 4.8) existente no Laboratório de Metalurgia – Microscopia e Metalografia do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho.



Figura 4.8 - Microdurómetro Vickers

A utilização deste equipamento requer cuidados especiais de modo a evitar erros de medição ou de aplicação da carga. A amostra deve apresentar uma superfície polida, plana e perpendicular ao eixo de simetria do indentador [46].

As vantagens de utilizar este equipamento são [45] [46]:

- Impressões pequenas;
- Deformação do indentador nula;
- Leitura em praticamente todos os materiais;
- Escala única de leitura que facilita a interpretação.

Para além dos cuidados a ter durante a medição, outra desvantagem é a imprecisão dos resultados obtidos, pois depende da capacidade de leitura do observador [43] [45].

Tendo em consideração que tanto na electrodeposição como na deposição dos filmes a espessura é bastante reduzida, e que apenas se quer saber a dureza da electrodeposição e dos filmes revestidos, foram efectuadas indentações em grande parte das amostras, com uma carga de 15gf e outra de 100gf. Com a carga menor pretendia-se saber o valor da microdureza do revestimento, e com a carga maior queria-se saber, até que ponto existe influência do revestimento (Figura 4.9). No entanto, nas amostras em que existiram mais dificuldades de leitura foram utilizadas outras cargas.

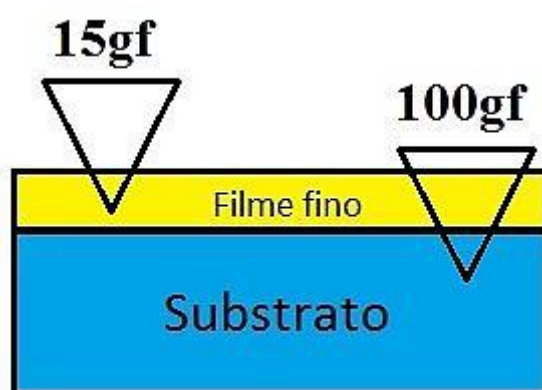


Figura 4.9 - Medição da microdureza pretendida

4.2.4. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia electrónica de varrimento (SEM) permite a análise da morfologia e da topografia dos substratos.

Esta técnica usa electrões em vez de luz para formar uma imagem. Quando o feixe de electrões incide sobre a superfície das amostras ocorre uma série de interações, entre as quais resultam a emissão de electrões retrodifundidos e secundários, sendo estes recolhidos por detectores. Os electrões secundários fornecem indicações sobre a topografia e os electrões retrodifundidos sobre o contraste na imagem devido às diferenças de composição química [24] [25] [38].

Esta técnica também será utilizada para determinar a espessura dos filmes finos pretos.

O equipamento SEM utilizado é o da Figura 4.10, encontrando-se no Departamento de Física da Universidade do Minho.



Figura 4.10 - Equipamento SEM, modelo NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM)

4.3. Testes efectuados

Para verificar a resistência dos filmes finos produzidos, foram realizados 2 testes, um teste de desgaste e outro teste de corrosão. Com estes testes, pretende-se simular, de forma acelerada, o que acontece nas peças em uso corrente.

No caso do teste de desgaste, pretende-se saber se o filme parte ou se cede com o material do substrato, quando sujeito ao contacto (choque ou pressão) com outros objectos e se existe perda de brilho do filme.

No teste de corrosão, pretende-se saber como reagem os filmes, quando sujeitos a substâncias químicas como produtos de limpeza, suor e meio ambiente.



Nos subcapítulos seguintes, são descritos, o teste de desgaste e o teste de corrosão.

4.3.1. Teste de Desgaste

O teste de desgaste realizado é um teste bastante simples e de fácil concepção. As amostras revestidas foram colocadas dentro de um recipiente de plástico com forma paralelepípedica, no qual estão contidos variados objectos utilizados no dia-a-dia, entre os quais, panos, moedas e chaves [25].

Para realizar rapidamente os testes, foram utilizados 3 recipientes com um volume aproximado de 250ml e cujas dimensões são aproximadamente 60x60x65mm. Na Tabela 4.2 estão indicados os objectos utilizados em cada recipiente, bem como uma foto ilustrativa dos mesmos, e uma do recipiente utilizado.

Tabela 4.2 - Carga utilizada em cada recipiente

Designação	Quantidade	Foto da carga	Foto do recipiente
Chaves	1		
Panos	12		
Moedas de 1 cêntimo	2		
Moedas de 2 cêntimos	2		
Moedas de 5 cêntimos	4		

Numa balança digital foram pesados os objectos colocados em cada recipiente, de modo a que a carga fosse praticamente a mesma em todos os recipientes. Cada carga tinha uma massa de aproximadamente 38g (Figura 4.11).



Figura 4.11 - Massa da carga

Estes objectos serão responsáveis por provocar o desgaste da amostra.

Os 3 recipientes foram fixados com um elástico e postos a rodar numa máquina de cabeças rotativas (Figura 4.12) existente no Laboratório de Metalurgia – Tratamentos Térmicos do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho.



Figura 4.12 - Máquina de cabeças rotativas

A velocidade de rotação utilizada foi de 18rpm, sendo efectuado um total de 6 tempos para todas as amostras. Esses tempos foram, 0, 1, 5, 10, 20 e 30 minutos. Em cada tempo, as amostras foram fotografadas, analisadas no microscópio óptico e realizada a medição da cor e do brilho.

4.3.1.1. Determinação da percentagem de riscos (% de área riscada)

No microscópio óptico foram retiradas uma série de 3 a 5 imagens em cada amostra do estado superficial, utilizando uma ampliação de 50 vezes. Estas imagens foram depois tratadas num programa de edição de imagens e, posteriormente, foi utilizado um outro programa para obter a percentagem da área riscada.

Para se conseguir realizar a medição da percentagem de área riscada é necessário que a imagem apresente apenas duas cores: o preto, que corresponderá à área riscada e o branco que corresponderá à área sem riscos. Para tal, as imagens foram editadas no *software* “*Adobe Photoshop*”, utilizando o comando “*Threshold*” (*Image>Adjustments>Threshold*), permitindo assim que a imagem obtida no microscópio óptico apresentasse apenas as duas cores pretendidas.

Na Figura 4.13 encontra-se representada um exemplo de uma imagem de uma amostra com um tempo de desgaste de 20 min, sendo que a imagem a) foi obtida no microscópio óptico e a imagem b) é resultado da aplicação do comando “*Threshold*” do *software* “*Photoshop*”.

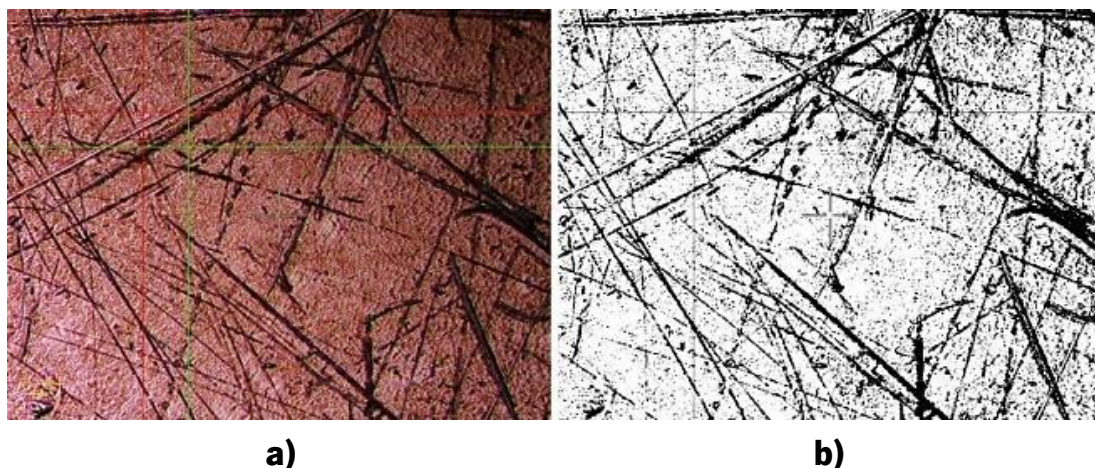


Figura 4.13 - a) Imagem obtida do microscópio óptico e b) imagem editada no *Photoshop*

Posteriormente, com auxílio do software “*ImageJ*” calculou-se a percentagem da área riscada, utilizando o comando “*Measure*” (*Analyse>Measure*). A percentagem de área calculada pelo *software* é referente à área branca (área sem riscos), pelo que, para obter o valor pretendido de percentagem de riscos tem que fazer apenas uma simples operação matemática

$$\% \text{ área riscada (área a preto)} = 100 - \% \text{ área branca} \quad (5)$$

Obtidos os valores da percentagem de área riscada para todas as amostras, foram feitos gráficos que representam a evolução dos riscos ao longo do tempo, dando uma ideia clara dos factores que podem estar envolvidos na existência de uma maior ou menor percentagem de riscos.

4.3.2. Teste de Corrosão

A corrosão de um material pode ser definida como a deterioração/reacção desse material quando sujeito a um determinado meio [47].

Numa primeira fase as amostras foram sujeitas aos seguintes elementos: suor artificial, ácido sulfúrico (H_2SO_4), limpa vidros e exposição solar. Numa outra fase, as amostras foram submetidas à acção de produtos de uso corrente como champô, hipoclorito de sódio e detergente.

Também nestes testes, as amostras foram sujeitas a 7 tempos, sendo estes: 0 min, 10 min, 30 min, 1h, 5h, 1 dia e 5 dias. As amostras foram fotografadas nos seguintes momentos: no início, quando o filme fino “saltava” da amostra, e no final de cada teste. A medição da cor foi realizada no momento inicial, quando atingia o final de cada tempo pré-determinado e no final de cada teste. Não se efectuou medição da cor, nos casos em que o revestimento “saltava” do substrato.

Seguidamente serão descritos os vários testes de corrosão realizados.

4.3.2.1. Suor artificial

A solução de suor artificial feita no Laboratório de Metalurgia – Microscopia e Metalografia do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho apresenta a seguinte composição:

Tabela 4.3 - Solução de suor artificial [47]

Constituintes	Percentagem em massa (%)
Cloreto de sódio	0,5
Ácido láctico	0,1
Ureia	0,1
Água desonizada	Perfazer 100%

Num balão volumétrico foi feita solução com 1,5g de cloreto de sódio, 0,3g de ácido láctico e 0,3g de ureia.

Uma certa quantidade dessa solução foi colocada num goblé, o qual foi tapado com parafilme de modo a evitar a evaporação da solução, sendo de seguida colocado numa mufla (Figura 4.14) a uma temperatura de $37\pm 2^{\circ}\text{C}$ de modo a simular a temperatura do corpo humano. Depois de atingida a temperatura desejada, colocaram-se as amostras com a face revestida virada para cima no goblé, sendo novamente colocado na mufla à mesma temperatura, durante os tempos pré-estabelecidos. No fim de cada tempo, as amostras foram limpas com etanol.



Figura 4.14 - Mufla

4.3.2.2. Ácido sulfúrico (H₂SO₄)

Outro teste de corrosão foi a imersão das amostras numa solução de 1M de H₂SO₄. As condições de teste utilizadas foram as mesmas que na solução de suor artificial, isto é, as amostras foram colocadas num goblé tapado com parafilme indo, posteriormente, para a mufla, à mesma temperatura.

4.3.2.3. Limpa Vidros

É frequente comum utilizar-se produtos de limpeza para limpar superfícies e objectos. É neste sentido que surge o teste de corrosão utilizando um produto de limpeza. Neste caso, um produto comumente utilizado para limpar vidros. O produto utilizado foi um “limpa vidros” da marca “*Continente*”, no qual as amostras foram mergulhadas a temperatura ambiente (Figura 4.15).

A composição química indicada na respectiva embalagem encontra-se Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Composição química do limpa-vidros “*Continente*”.

Contém entre outros ingredientes:	
Inferior a 5%	Tensoactivos aniónicos



Figura 4.15 - Amostra mergulhadas na solução de limpa vidros

4.3.2.4. Sol

As amostras foram expostas ao meio ambiente (Figura 4.16). Desta forma foi estudada a influência que o sol poderia ter na cor e brilho dos revestimentos.



Figura 4.16 – Amostras exposta ao sol

4.3.2.5. Champô, Detergente e Hipoclorito de Sódio

O champô, detergente e o hipoclorito de sódio são produtos que são vulgarmente utilizados no nosso dia-a-dia. Tal como no teste do limpa-vidros, prende-se estudar o efeito destes produtos nos filmes finos, em termos de corrosão, cor e brilho.

Com a utilização de uma solução de hipoclorito de sódio (NaClO) pretende-se simular o uso de desinfetantes, nomeadamente a lixívia. As lixívias de uso doméstico contêm uma concentração de cerca de 2 a 5% de hipoclorito de sódio [48].

O champô utilizado foi da marca “*Fructis*” e o detergente da marca “*Continente*”. Na Tabela 4.5 na Figura 4.17 é indicada a composição química do detergente e do champô, respectivamente.

Tabela 4.5 - Composição química do detergente “*Continente*”




Contém entre outros ingredientes:	
Inferior a 5%	Tensoactivos não iónicos
Igual ou superior a 5%, mas inferior a 15%	Tensoactivos aniónicos
Contém conservantes (Methylchloroisothiazolinone e Methylisothiazolinone) e Perfume (Limonene)	

1064389 - INGREDIENTS: AQUA / WATER, SODIUM LAURETH SULFATE, COCO-BETAINE, GLYCERIN, GLYCOL DISTEARATE, SODIUM CHLORIDE, NIACINAMIDE, COCAMIDE MIPA, SACCHARUM OFFICINARUM EXTRACT / SUGAR CANE EXTRACT, SODIUM BENZOATE, SODIUM COCOATE, SODIUM HYDROXIDE, PPG-5-CETETH-20, POLYQUATERNIUM-10, SALICYLIC ACID, DIMETHICONE, CAMELLIA SINENSIS EXTRACT / CAMELLIA SINENSIS LEAF EXTRACT, BENZYL ALCOHOL, LINALOOL, PYRUS MALUS EXTRACT / APPLE FRUIT EXTRACT, CARBOMER, PYRIDOXINE HCl, CITRIC ACID, METHYL COCOATE, CITRUS GRANDIS OIL / GRAPEFRUIT PEEL OIL, CITRUS MEDICA LIMONUM PEEL EXTRACT / LEMON PEEL EXTRACT, HEXYL CINNAMAL, AMYL CINNAMAL, PARFUM / FRAGRANCE, (FIL C43752/1).

Figura 4.17 - Composição química do champô “*Fructis*”

Na Tabela 4.6 encontram-se indicadas as respectivas quantidades utilizadas para os diferentes ensaios.

Tabela 4.6 - Soluções utilizadas

	Champô “Fructis”	Detergente “Continente”	Hipoclorito de sódio (4%)
Quantidade	50ml de água	50ml de água	300ml água
	50ml de champô	50ml de detergente	12g de NaClO
Fotografia			

Para estes 3 testes, as amostras foram colocadas em recipientes idênticos ao ilustrado na da Tabela 4.2. Conjuntamente com as amostras foram colocados pequenos pedaços de pano. Em cada recipiente foram colocados 12 pedaços de pano.

Tal como aconteceu no teste de desgaste, os recipientes foram colocados a rodar na máquina de cabeças rotativas (Figura 4.12), nos tempos referidos anteriormente.

5. Procedimento experimental

Neste capítulo será descrito o procedimento levado a cabo ao longo deste trabalho. Para uma melhor compreensão este encontra-se dividido por etapas.

1ª Etapa

Como foi referido anteriormente, a preparação da superfície das amostras é bastante importante na deposição de filmes finos. Inicialmente procedeu-se ao polimento de todas as amostras, seguindo uma sequência de lixas até que a superfície ficasse polida e brilhante. De seguida, procedeu-se à limpeza com etanol das amostras de modo a remover partículas de sujidade devidas do polimento e manuseamento das mesmas.

2ª Etapa

Feita a primeira etapa, procedeu-se à realização das electrodeposições seguindo o plano apresentado na Tabela 2.1. Foram realizadas os seguintes tipos electrodeposições da Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Tipo de electrodeposições efectuadas

AMOSTRAS	ELECTRODEPOSIÇÃO		
	1º banho	2º banho	3º banho
Prata fundida	Cobre	Níquel	-
Latão	Cobre	Níquel	-
Prata fundida	Cobre	Ródio	-
Latão	Cobre	Ródio	-
Prata fundida	Ródio	-	-
Latão	Ródio	-	-
Prata fundida	Cobre	Níquel	Ouro
Latão	Cobre	Níquel	Ouro
Prata fundida	Cobre	Ródio	Ouro
Latão	Cobre	Ródio	Ouro
Prata fundida	Ouro	-	-
Latão	Ouro	-	-
Prata fundida	Cobre	Ouro	-
Latão	Cobre	Ouro	-
Prata laminada	Cobre	Níquel	-

Inicialmente, as amostras foram desgorduradas e passadas em água corrente. A activação da superfície foi realizada nas amostras de prata que foram exclusivamente ao banho de ródio. Depois as amostras foram passadas em água destilada e deu-se seguimento ao 1º banho. Depois realizou-se o 2º e 3º banho. Entre cada banho as amostras foram passadas novamente por água destilada.

3ª Etapa

Posteriormente, realizaram-se as deposições na máquina de deposição do Laboratório de Investigação – Revestimentos Funcionais II. As amostras foram fixadas no porta-substratos, sendo, seguidamente, colocado na antecâmara onde foi realizado vácuo primário. Durante a fixação, deve-se ter cuidado com o manuseamento das amostras de forma a não introduzir resíduos que poderão afectar o crescimento do filme durante a deposição.

Efectuado este passo, o porta-substratos foi colocado na câmara de deposição, onde se continuou a fazer vácuo mas desta vez secundário. Estando as amostras colocadas na câmara de deposição com as condições de vácuo pretendidas, deu-se início à limpeza dos substratos (*etching*) e de seguida à deposição dos filmes, introduzindo os gases e ligando as fontes aos alvos a utilizar.

Finalizada a deposição é retirado o porta-substratos da câmara de deposição para a antecâmara. É efectuada a ventilação da antecâmara e retirado o porta-substratos para o exterior, onde se retirou as amostras revestidas.

O procedimento da máquina do Laboratório Interdisciplinar de Materiais Funcionais é idêntico ao descrito anteriormente, no entanto não existe antecâmara, sendo por isso colocado o porta-substratos directamente na câmara de deposição. É efectuada vácuo até às condições pretendidas sendo o restante procedimento igual ao descrito anteriormente. Por fim, a ventilação também é efectuada na câmara de deposição, sendo depois retirado o porta-substratos e as amostras revestidas.

4ª Etapa

A 4ª etapa diz respeito à realização do teste de desgaste e do teste de corrosão. Antes da realização dos testes as amostras foram caracterizadas (explicação na 5ª Etapa), correspondendo desta forma ao tempo de 0 minutos.

No teste de desgaste as amostras são colocadas num recipiente com os objectos anteriormente referidos e é posto a rodar na máquina de cabeças rotativas durante o tempo pretendido. Finalizado o tempo, é desligada a máquina retirando o recipiente e as amostras que este continha. As amostras são limpas com etanol e procede-se novamente à sua caracterização.

O procedimento é repetido para todos os tempos seleccionados (1, 5, 10, 20 e 30 minutos). O teste desgaste foi realizado em algumas amostras electrodepositadas e nas amostras revestidas com filmes PVD.

Antes de se dar início ao teste de corrosão as amostras foram caracterizadas. Inicialmente, o teste de corrosão consistia na exposição solar das amostras, numa solução de ácido sulfúrico, numa solução de suor artificial e numa solução de limpa vidros. Este primeiro teste foi realizado para as amostras de aço galvanizado e latão laminado dos parâmetros de deposição N°1 e N°4 da Tabela 6.7 e cujos tempos de desgaste foram 0 min., 10 min., 30 min, 1h, 5h, 1 dia e 5 dias. Numa fase posterior, outra série de amostras foram submetidas a outros teste de corrosão como solução de detergente, solução de hipoclorito de sódio e solução de champô, sendo que ainda os testes foram repetidos com ácido sulfúrico e suor artificial. Para esta segunda vaga de testes, não foi realizado o tempo de 5 dias. As amostras submetidas a este segundo teste foi a prata laminada, aço inox 316 L e aço galvanizado revestidas. As amostras foram fotografadas antes de ser iniciado o teste (0 minutos) e no final do teste ou quando a amostra corroía. Para cada tempo foi realizada a medição de cor.

5ª Etapa

Antes e durante os testes procedeu-se à caracterização da superfície dos substratos. Para uma análise visual e posterior comparação, a superfície dos substratos foi fotografada.

Do microscópio óptico também foram retiradas imagens elucidativas do estado superficial. A superfície das amostras foi ampliada 50 vezes, o que permitiu uma melhor análise dos defeitos existentes (riscos). Com as imagens obtidas no microscópio, determinou-se a percentagem de área riscada da superfície recorrendo a 2 *softwares*: *Adobe Photoshop* e *ImajeJ*. Não foi observada pelo microscópio óptico a análise da superfície nas amostras que foram sujeitas ao teste de corrosão, pelo que apenas foi feita uma análise visual.

As microdurezas foram medidas nos materiais base utilizados e nos revestimentos. Estas medições foram efectuadas antes dos testes de desgaste e corrosão, sendo que não se conseguiu medir aquela propriedade mecânica (microdureza) em todas as amostras, por dificuldades de leitura dos valores.

Por seu lado, a determinação das coordenadas cromáticas e da luminosidade foi efectuada em todas as amostras dos testes de corrosão e desgaste e, assim, estudada a sua evolução ao longo do tempo.

A Microscopia electrónica de Varrimento (SEM) foi usada para determinar a espessura e observar o tipo de crescimento do filme. Esta realizou-se apenas nos filmes finos pretos.

6. Apresentação e Discussão de resultados

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do trabalho.

Primeiramente serão apresentados os resultados do estudo das electrodeposições. Depois serão apresentadas as condições de deposição dos filmes finos usadas na máquina de deposição do Departamento de Física e do Departamento de Engenharia Mecânica, e os resultados que se obtiveram na caracterização destes.

Por fim serão apresentados os resultados obtidos nos testes de corrosão.

6.1. Resultados da Electrodeposição

Em anexo (Anexo B - Tabela B. 1 a Tabela B. 22) encontram-se apresentadas todas as condições da electrodeposição efectuadas como o respectivo procedimento, com os valores utilizados de temperatura, voltagem, tempo e observações.

Nas amostras electrodepositadas com o banho de cobre, existiu a dificuldade do controlo da tensão, pelo que os valores obtidos são bastante diferentes dos apresentados na Tabela 2.1. Os diferentes tipos de electrodeposição foram efectuados em amostras de prata fundida e latão.

Para uma melhor compreensão, o tipo de nomenclatura utilizada foi: **B13_PF_Cu_Ni** - Amostra B13 de material base Prata Fundida (PF), com revestimento de Cobre (Cu) e Níquel (Ni).

6.1.1. Microdureza

Para ver-se a influência das diferentes electrodeposições foram realizados 2 a 4 ensaios de microdureza em cada amostra. Os ensaios foram realizados em amostras cujo material base era prata fundida e latão. No Anexo C encontram-se os valores da microdureza obtidos para as diferentes electrodeposições.

Para se ter uma base de comparação também se procedeu à medição nos respectivos materiais base, ou seja, amostras sem qualquer revestimento.

No Gráfico 6.1 e no Gráfico 6.2 é visível ver a microdureza dos materiais base prata fundida e latão, bem como, a microdureza dos mesmos com os diferentes tipos de revestimento electrodepositado.

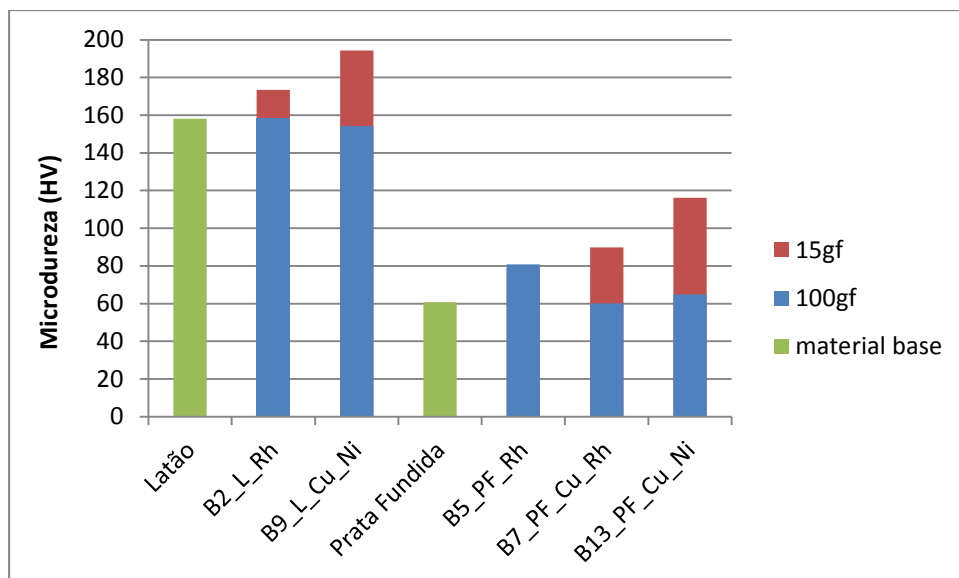


Gráfico 6.1 - Microdureza da electrodeposição em materiais base de latão e de prata fundida (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

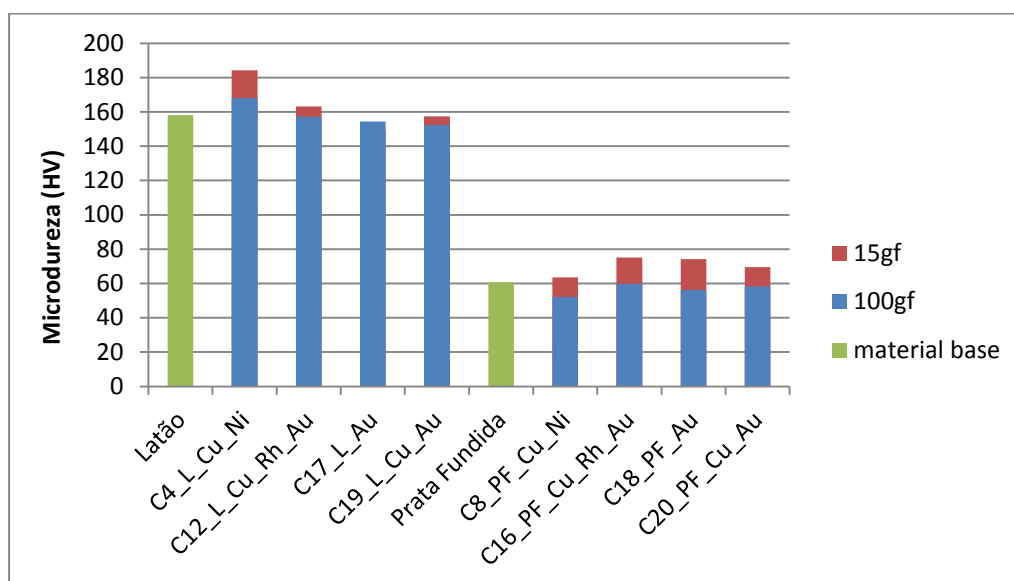


Gráfico 6.2 - Microdureza da electrodeposição de ouro em materiais base de latão e de prata fundida (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel; Au-ouro)

A microdureza da prata fundida é cerca de 60HV e do latão cerca de 160HV.

Em grande parte das amostras existiu um aumento da microdureza com as electrodeposições quando com a carga de 15gf. No entanto, já para a carga de 100gf não existiu alterações, o que permite concluir que a microdureza dos revestimentos está dependente do material base.











































O aumento mais significativo aconteceu com nas amostras em que o revestimento intermédio era cobre e níquel (B9 e B13).

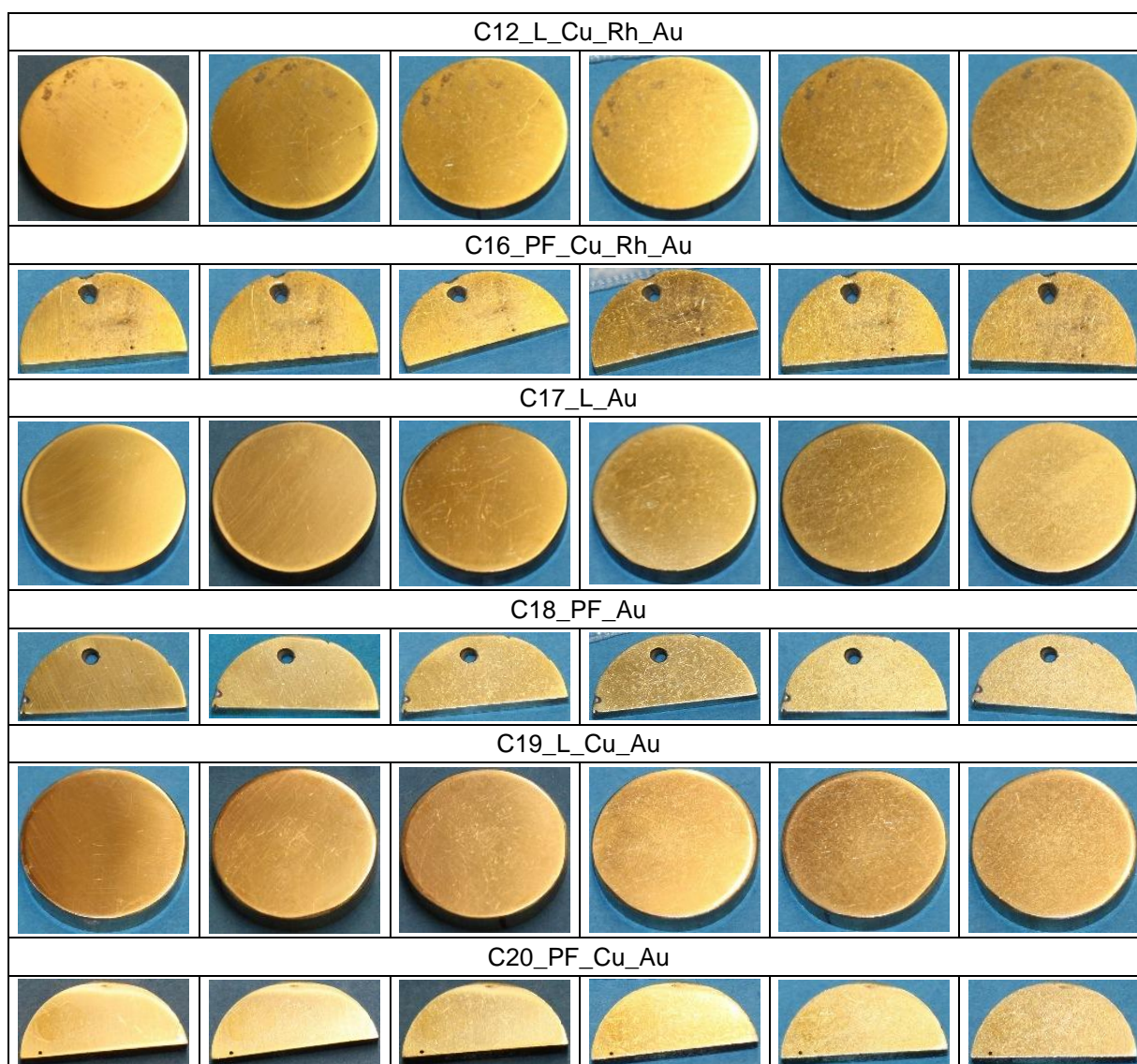
6.1.2. Teste de Desgaste

6.1.2.1. Fotografia – Análise Visual

As amostras com os diferentes tipos de electrodeposição foram fotografadas de modo a efectuar uma análise visual da superfície destas, em cada tempo do teste de desgaste. Na Tabela 6.1 pode-se ver o estado superficial das amostras.

Tabela 6.1 - Estado superficial das electrodeposições em cada tempo de desgaste (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel; Au-Ouro)

Tempo de Desgaste					
0 min.	1 min.	5 min.	10 min.	20 min.	30 min.
B2_L_Rh					
					
B5_PF_Rh					
					
B7_PF_Cu_Rh					
					
B9_L_Cu_Ni					
					
B13_PF_Cu_Ni					
					
C4_L_Cu_Ni_Au					
					
C8_PF_Cu_Ni_Au					
					



Pode-se reparar que a partir do tempo de 5 minutos do teste de desgaste, os substratos apresentam uma superfície bastante riscada. A percentagem de área riscada e a perda de brilho será apresentada graficamente, respectivamente, nos subcapítulos 6.1.2.2 e 6.1.2.3.

6.1.2.2. Análise da área riscada

Com as imagens retiradas do microscópio óptico chegou-se aos valores da percentagem de área riscada. Para tal e como foi dito, recorreu-se a 2 *softwares* para se determinar essa percentagem. Para facilitar a análise chamar-se-á electrodeposição nº1 às amostras identificadas com a letra B (Gráfico 6.3) e electrodeposição nº2 às amostras identificadas com a letra C (Gráfico 6.4 e Gráfico 6.5). A diferença entre a electrodeposição nº1 e a nº2, é que na electrodeposição nº2 as amostras levam um revestimento final de ouro.

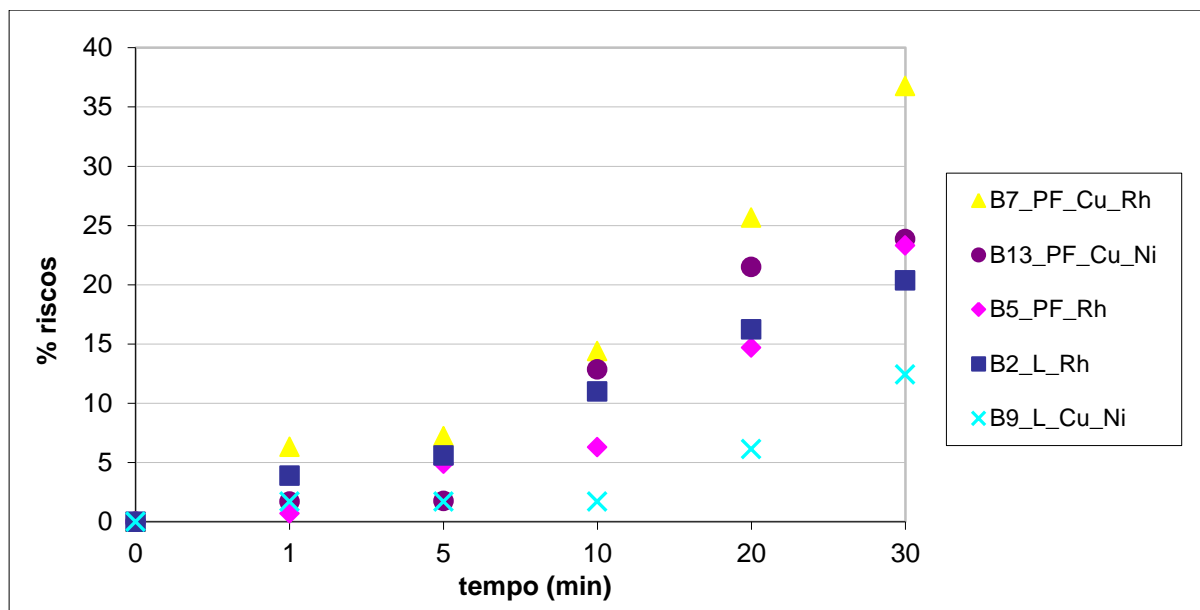


Gráfico 6.3 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste na electrodeposição nº1 (PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

Na electrodeposição nº1 as amostras apresentam uma área riscada de 12 a 37% no final do teste de desgaste. A amostra B7 apresenta a maior percentagem de área riscada enquanto que, a B9 acontece o inverso. Para o mesmo tipo de electrodeposição, as amostras de latão apresentam menor percentagem de área riscada que as amostras de prata fundida. Daqui concluiu-se que a propriedade mecânica dureza tem influência na quantidade de riscos que os filmes depositados têm ao longo do tempo, isto é, materiais duros apresentam maior resistência ao desgaste.

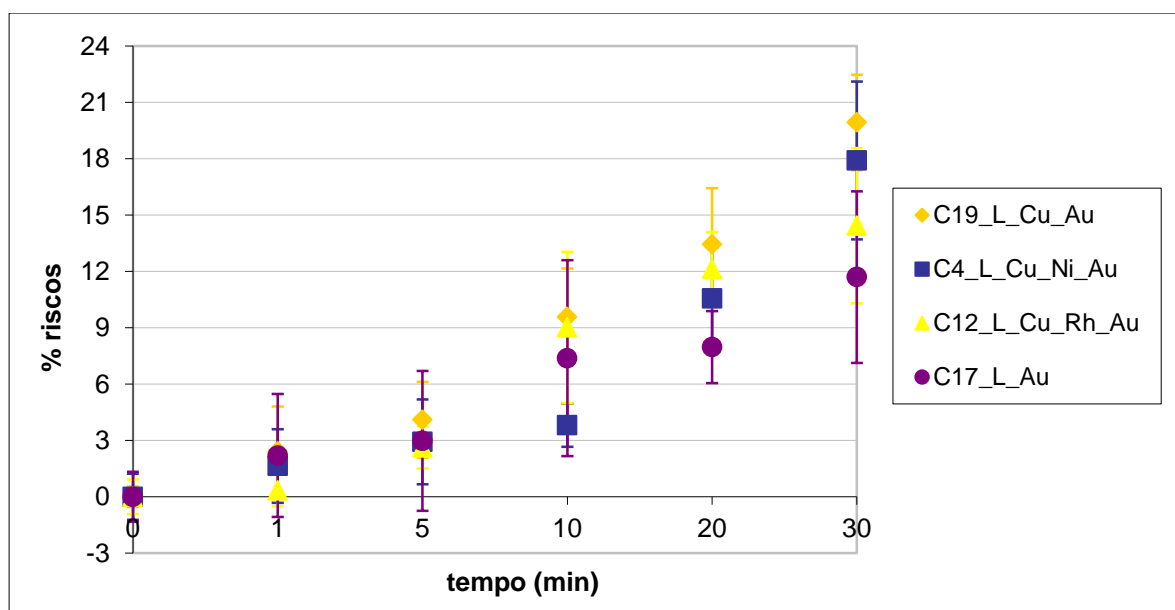


Gráfico 6.4 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste na electrodeposição nº2 em latão (L-Latão; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel; Au-Ouro)

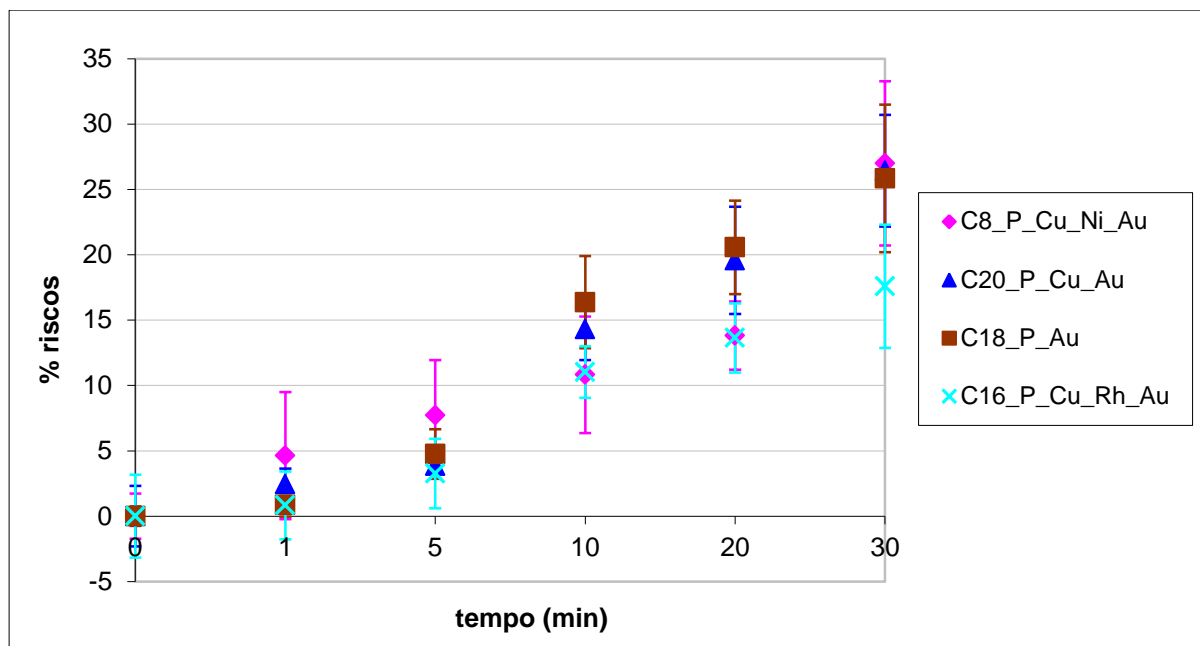


Gráfico 6.5 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste na electrodeposição nº2 em prata fundida (PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel; Au-Ouro)

Quanto à electrodeposição nº2, a percentagem de área riscada nas amostra de latão varia entre os 11 e os 20% enquanto que na prata fundida os valores variam entre os 17 e os 27%. Mais uma vez, repara-se que para a mesma electrodeposição, o latão apresenta maior resistência ao desgaste que a prata fundida, o que significa dizer que os revestimentos dependem da dureza do material base. Com revestimentos de ouro, a amostra C8 apresenta maior percentagem de riscos e a C17 apresenta menor percentagem de riscos.

6.1.2.3. Coordenadas de Cor

O parâmetro L^* (luminosidade) do sistema CIELab durante o teste de desgaste tem como finalidade determinar a evolução da perda ou ganho de brilho. As coordenadas de cor a^* e b^* encontram-se representadas graficamente, uma em função da outra, tendo em conta os valores obtidos durante o teste de desgaste.

A evolução da luminosidade com a duração do teste de desgaste e as coordenadas de cor da electrodeposição nº1 encontra-se representado no Gráfico 6.6 e Gráfico 6.7, e da electrodeposição nº2 representado no Gráfico 6.8 e Gráfico 6.9, respectivamente. No gráfico das coordenadas de cor as setas indicam a direcção da mudança de cor ao longo do teste de desgaste.

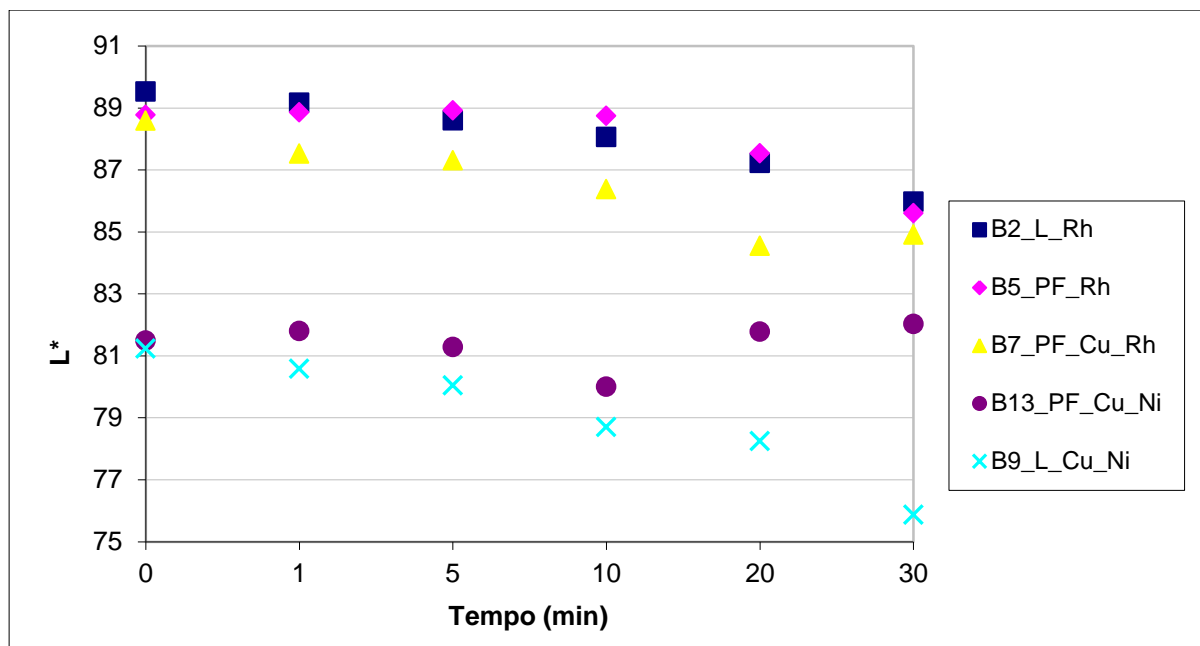


Gráfico 6.6 - Evolução da luminosidade ao longo do tempo de desgaste da electrodeposição nº1 (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

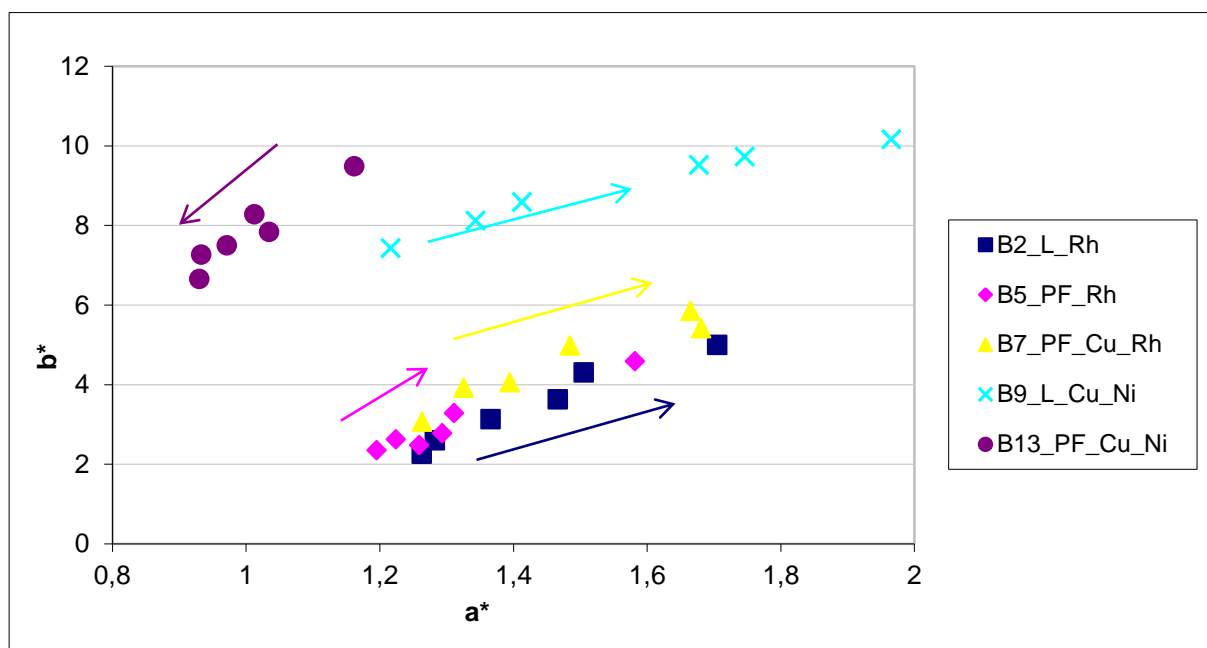


Gráfico 6.7 - Coordenadas de cor a*b* da electrodeposição nº1 do teste de desgaste (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

Na electrodeposição nº1 existe um decréscimo da luminosidade de todas as amostras, excepto da amostra B13. A perda de brilho máxima é de aproximadamente 5 unidades. As coordenadas de cor não sofreram ligeiras alterações para cada tempo de desgaste.

No entanto, as pequenas variações de cor e a perda de brilho são devidas à deformação plástica do material base durante o teste de desgaste, que trouxeram à evidência os revestimentos intermédios ou o material base.

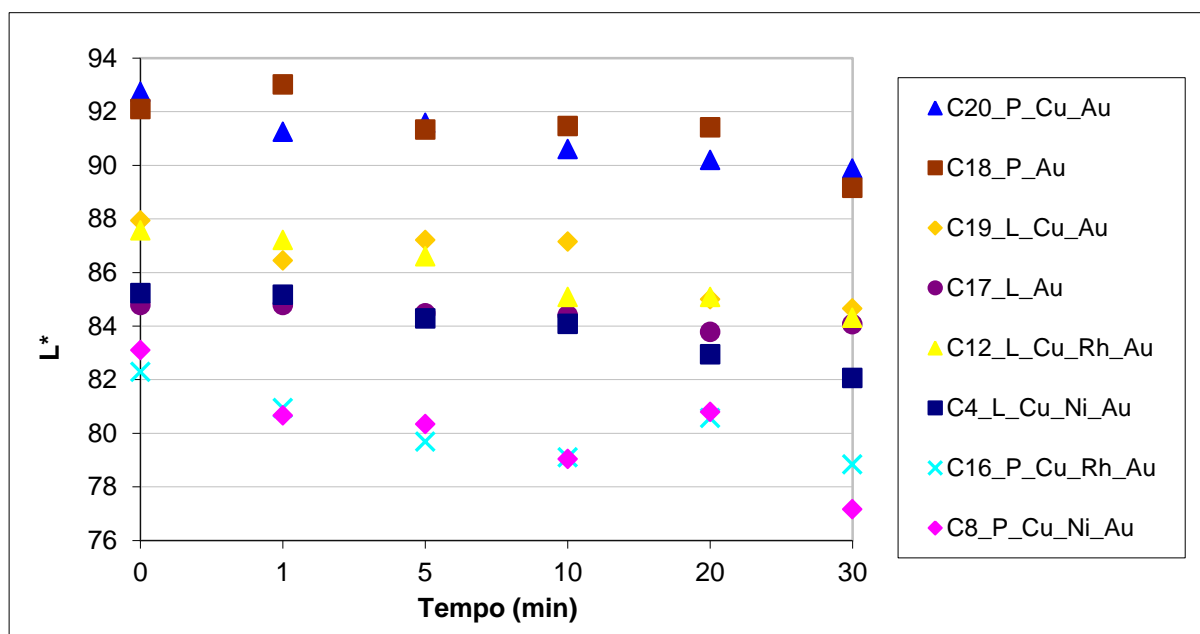


Gráfico 6.8 - Gráfico da evolução da luminosidade ao longo do tempo de desgaste da electrodeposição nº2 (Cnº- identificação da amostra; L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel; Au-Ouro)

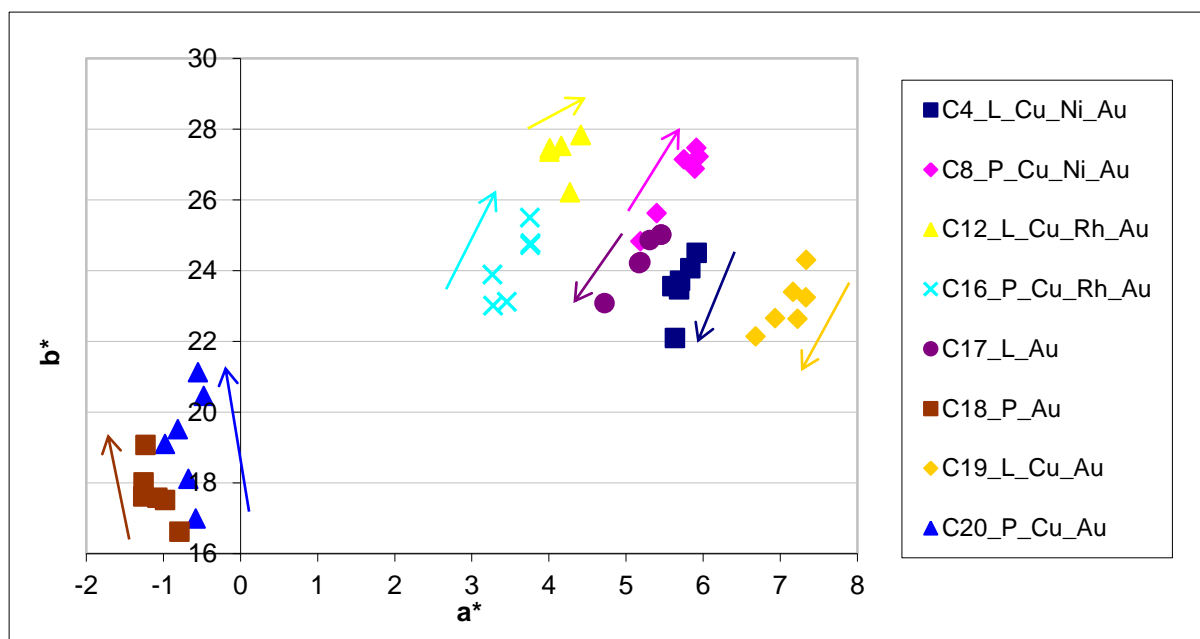


Gráfico 6.9 - Coordenadas de cor a*b* da electrodeposição nº2 do teste de desgaste (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel; Au-Ouro)

Na electrodeposição nº2 a perda de brilho é de sensivelmente 3 a 6 unidades. As coordenadas de cor também sofreram alterações significativas. Tal como aconteceu na electrodeposição nº1, o revestimento pode ter saído devido à deformação plástica, podendo o resultado ser devido ou ao revestimento intermédio ou ao material base.

6.2. Resultado das Deposições PVD

Nos subcapítulos seguintes são apresentados e discutidos os resultados relativos ao tipo de filmes produzidos.

6.2.1. Série de filmes de óxido de titânio (TiO₂)

Na Tabela 6.2 encontra-se apresentado as condições de deposição efectuadas na câmara de deposição do Laboratório de Física.

Tabela 6.2 - Condições de deposição

Experiência	Φ_{Ar} (%)	Φ_{O_2} (%)	Intensidade da corrente (A)	Polarização (V)	Tempo de deposição (min)
1	12	60	2	-50	5
2	12	60	2	-50	7,5
3	12	60	2	-50	15

Foram realizadas 3 tipos de experiências, nas quais apenas variou o tempo de deposição. Os restantes parâmetros mantiveram-se iguais. Na Tabela 6.3 estão identificadas as amostras que foram utilizadas para cada experiência e a cor obtida de um modo geral. De referir que os revestimentos foram aplicados em amostras electrodepositadas.

Tabela 6.3 - Amostras e cor obtida para cada tipo de experiência (Bn^a-identificação da amostra; L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Observações
Amostras	B1_L_Rh	B3_L_Rh	B4_L_Rh	A amostra B10 ficou vermelha, a B13 laranja, a B11 azul. A adesão do filme na amostra B8 não foi boa.
	B5_PF_Rh	B6_PF_Rh	B6_PF_Rh	
	B7_PF_Cu_Rh	B8_PF_Cu_Rh	-	
	B10_L_Cu_Ni	B11_L_Cu_Ni	B12_L_Cu_Ni	
	B13_PF_Cu_Ni	B14_PF_Cu_Ni	B14_PF_Cu_Ni	
Cor obtida	amarelo	roxo	castanho	

A variação de cor está relacionada com a espessura do filme que depende do tempo de deposição.

Estas condições foram efectuadas em amostras de prata fundida e latão. A nomenclatura utilizada foi: **B1_L_Rh_5min** - Amostra B1 de material base latão (L), com revestimento intermediário de Ródio (Rh) e revestimento PVD de TiO_x de 5min.

6.2.1.1. Microdureza

Mais uma vez, foram realizadas medições da microdureza quer na prata fundida, quer no latão. Pelo facto dos revestimentos terem sido efectuados em amostras electrodepositadas poder-se-á comparar se existiram melhorias desta propriedade mecânica, isto é, se houve ou não um aumento da microdureza dos revestimentos em relação às electrodeposições sem revestimentos.

Devido a dificuldades de leitura, não se conseguiu realizar a medição em algumas amostras. No Gráfico 6.10 estão representados as microdurezas obtidas para os diferentes tempos de deposição do revestimento de TiO_2 . Em anexo (Anexo C) estão indicados os valores obtidos no ensaio da microdureza.

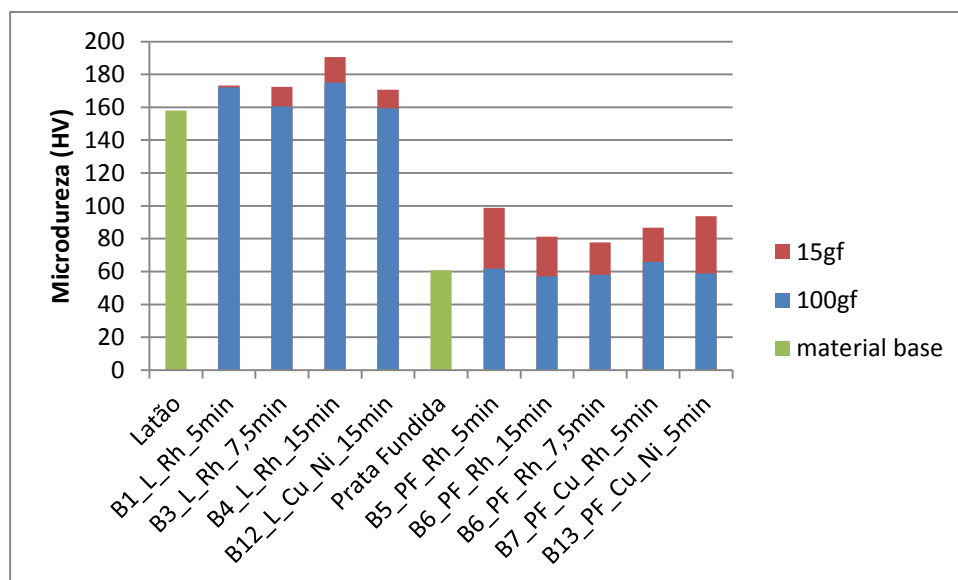


Gráfico 6.10 - Microdureza do revestimento TiO_2 em materiais base de latão e de prata fundida (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

Analisando os valores obtidos e comparando com os do Gráfico 6.1 pode-se ver que as microdurezas são basicamente iguais para o mesmo material base e mesma electrodeposição.

As únicas exceções são a amostras B4 e B5 que apresentam um aumento de aproximadamente de 17 a 20HV e as amostras B12 e B13 que apresentam uma dureza inferior de 24HV e 38HV, respectivamente.

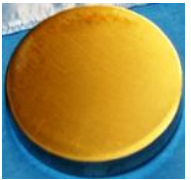


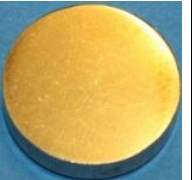
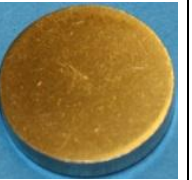
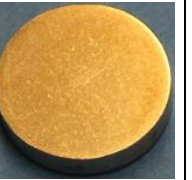
























A amostra que apresenta maior dureza é a amostra B4 que foi electrodepositada com ródio e cujo tempo de deposição é de 15 minutos.

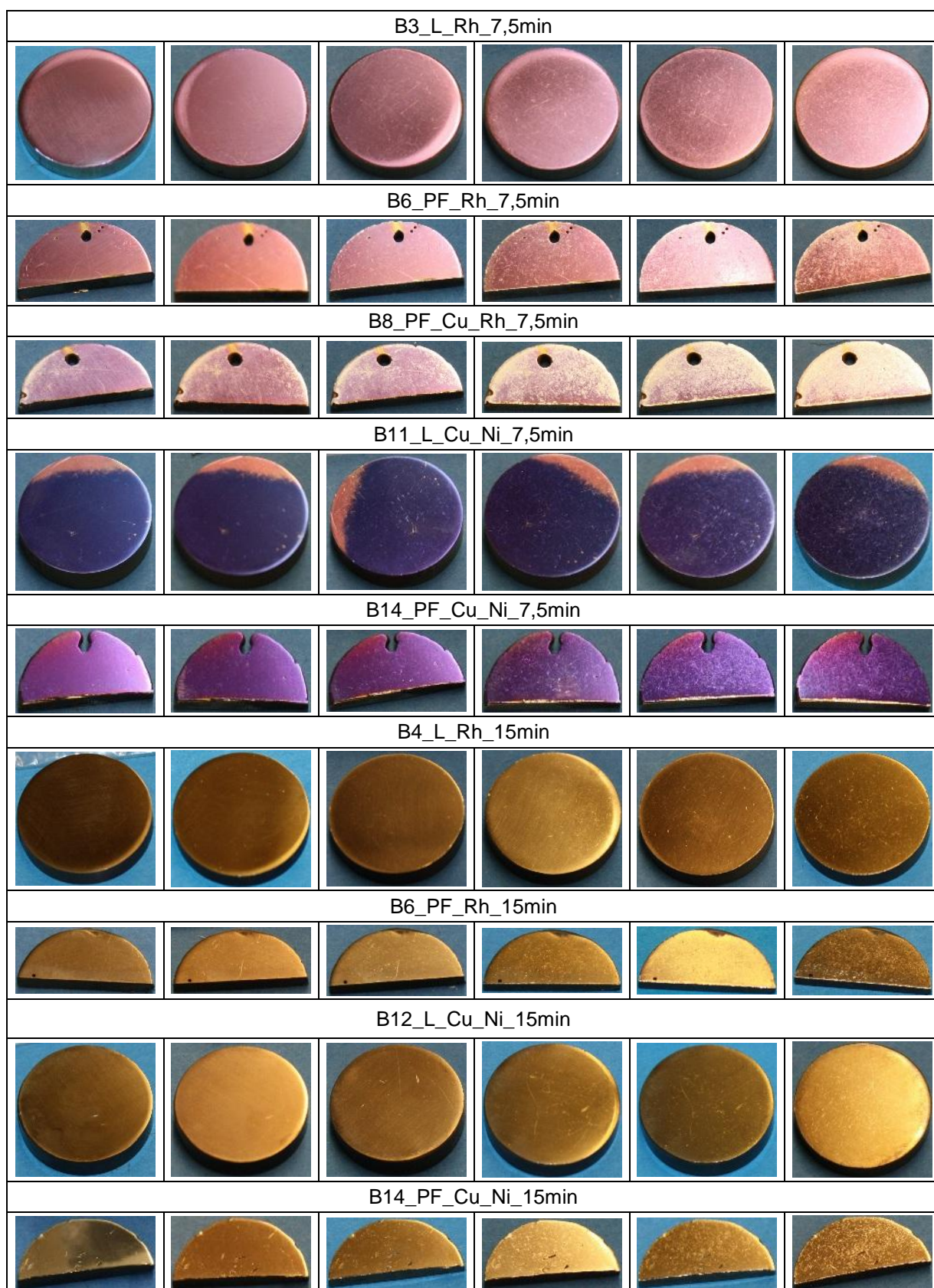
6.2.1.2. Teste de Desgaste

6.2.1.2.1. Fotografia – Análise Visual

Na Tabela 6.4 encontra-se ilustrado os substratos das diferentes experiências realizadas durante o teste de desgaste.

Tabela 6.4 - Estado superficial dos revestimentos em cada tempo de desgaste (Bn^o-identificação da amostra; L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel; tempo de deposição do filme TiO₂)

Tempo de Desgaste					
0 min.	1 min.	5 min.	10 min.	20 min.	30 min.
B1_L_Rh_5min					
					
B5_PF_Rh_5min					
					
B7_PF_Cu_Rh_5min					
					
B10_L_Cu_Ni_5min					
					
B13_PF_Cu_Ni_5min					
					



Visualmente, as amostras apresentam maiores danos superficiais a partir dos 20 minutos. Para as amostras cujo material base é a prata fundida, aos 10 minutos já é possível ver alguns danos.

A amostra B8 começa a perder filme muito cedo, acabando o teste de desgaste quase sem revestimento e a amostra B10 sofre alteração de cor. As amostras de latão cujo tempo deposição é de 15 minutos parecem apresentar menor percentagem de riscos comparando com a deposição de 5 e 7,5 minutos. No entanto, a análise quantitativa será efectuada seguidamente.

6.2.1.2.2. Análise da área riscada

A percentagem de área riscada depois de efectuado o teste de desgaste encontra-se representado no Gráfico 6.11, no Gráfico 6.12 e no Gráfico 6.13 para os respectivos tempos de deposição de 5, 7.5 e 15 minutos.

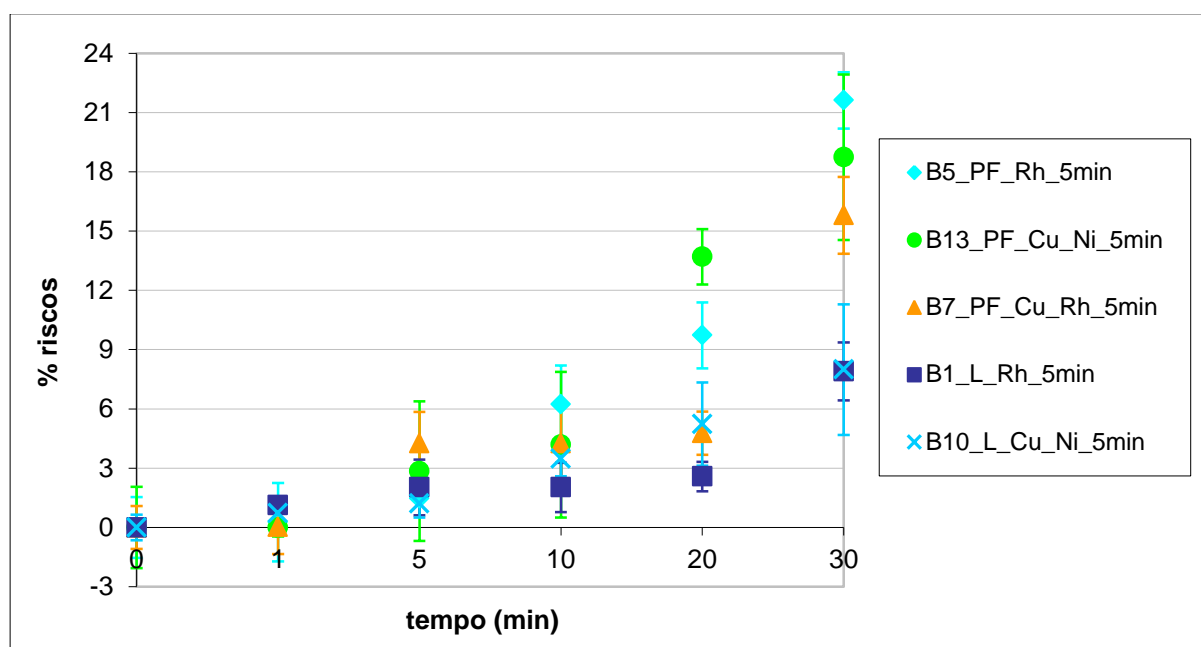


Gráfico 6.11 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste para 5 minutos de deposição (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

Comparando o Gráfico 6.11 com o Gráfico 6.3, ressalta logo à vista uma menor percentagem de área riscada no final do teste de desgaste quando as amostras são revestidas com TiO_2 . Tanto agora como na electrodeposição, a amostra de latão electrodepositada com cobre e níquel apresenta menor percentagem de área riscada.

A área danificada dos substratos varia entre os 8 e 22%.

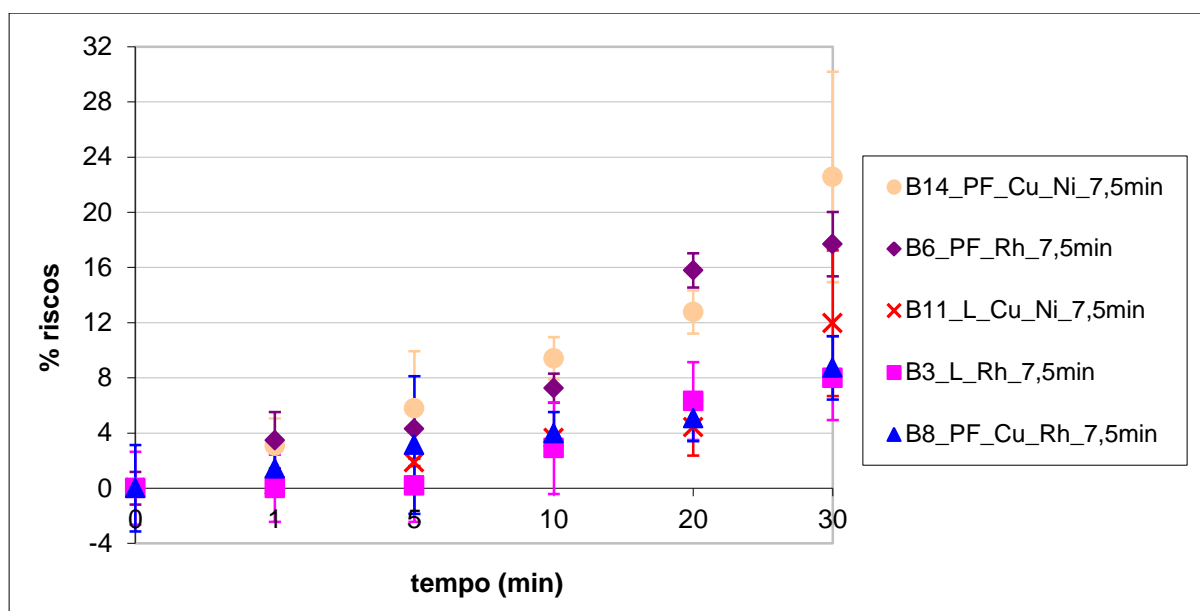


Gráfico 6.12 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste para 7,5 minutos de deposição (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

Fazendo a mesma análise que no gráfico anterior, também é possível verificar que existiu um decréscimo de riscos em quase todas as amostras, menos na B11 e B14, que apresentam praticamente os mesmos valores quando comparadas com o Gráfico 6.3. Para um tempo de deposição de 7,5 minutos, a percentagem de riscos varia entre os 8 e 23%.

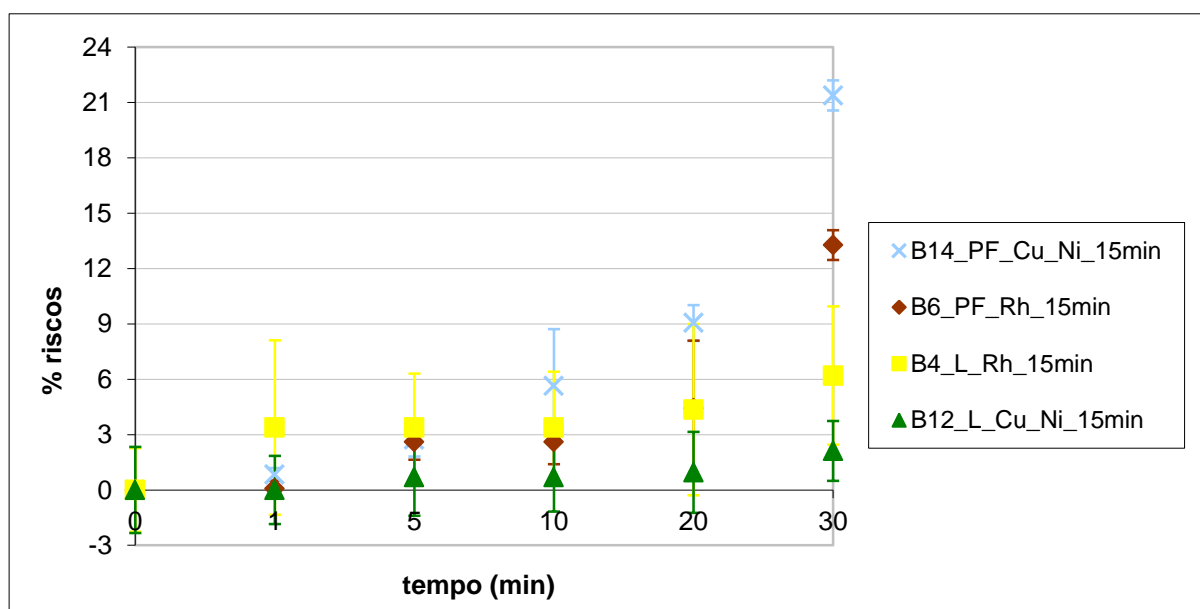


Gráfico 6.13 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste para 15 minutos de deposição (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

Para o tempo de deposição de 15 minutos, a percentagem de riscos também é bastante menor, em relação às electrodeposições, exceptuado a amostra B14.

Nos seguintes gráficos (Gráfico 6.14 a Gráfico 6.18) tem-se uma comparação para o mesmo material base e mesmos revestimentos intermédios mas com diferentes tempos de deposição.

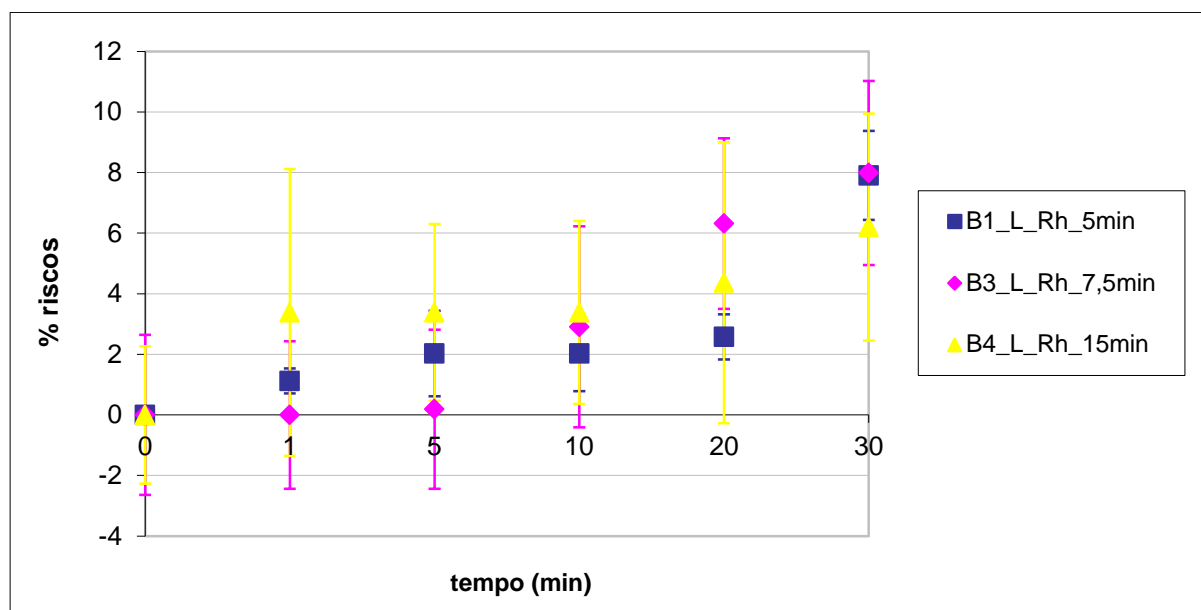


Gráfico 6.14 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste para os diferentes tempos de deposição em amostras de latão com revestimento intermédio de ródio (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

A percentagem de riscos varia entre os 6 e 8%, não existindo muita diferença entre os diferentes tempo de deposição. No entanto, existiu uma grande diminuição dos danos superficiais, já que somente o latão electrodepositado com ródio apresentava um dano de 20%.

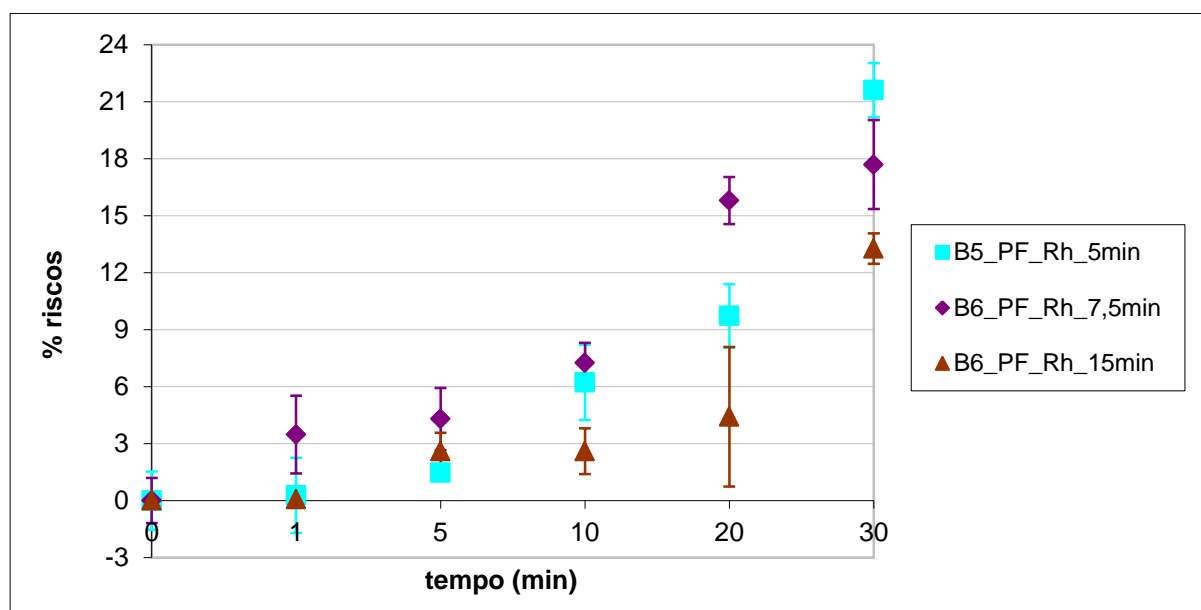


Gráfico 6.15 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste para os diferentes tempos de deposição em amostras de prata fundida com revestimento intermédio de ródio (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

A amostra de prata fundida apenas revestida com ródio apresentava uma área riscada de 24%. Com o revestimento PVD, essa % passou para valores entre os 13 e 22%. Parece existir uma estreita correlação entre os diferentes tempos de deposição PVD e a percentagem de riscos, já que quanto maior é o tempo de deposição maior é a resistência ao desgaste.

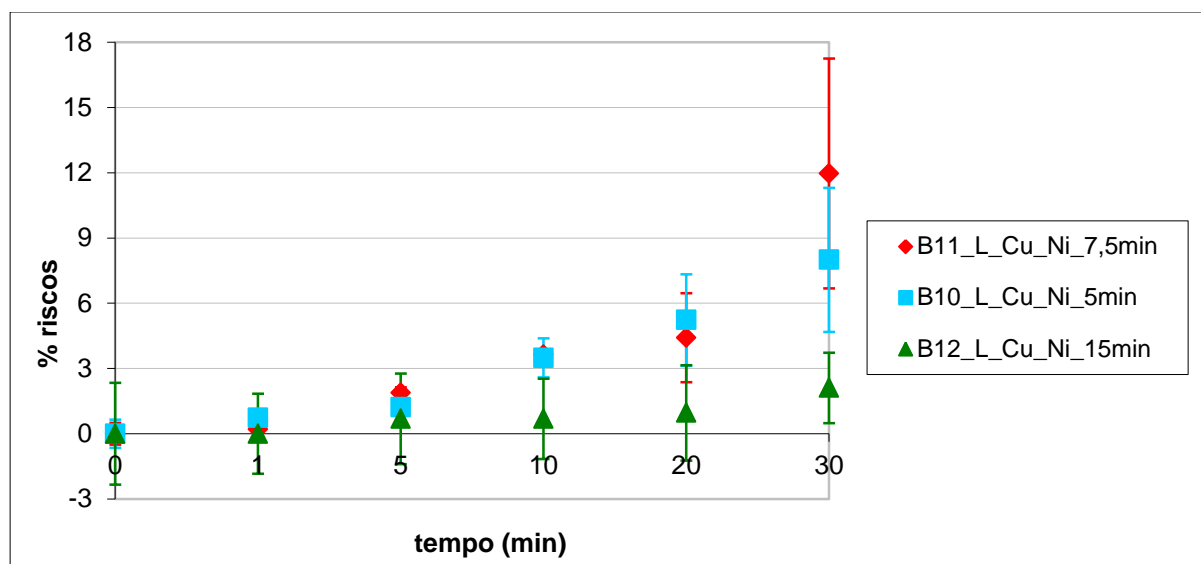


Gráfico 6.16 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste para os diferentes tempos de deposição em amostras de latão com revestimento intermédio de cobre e níquel (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

No Gráfico 6.16 também pode-se reparar que os riscos variam entre os 2 e os 12%. No entanto parece existir uma correlação apenas para o tempo deposição PVD de 15min, já que apenas para latão revestido com cobre e níquel a percentagem de área riscada era de 13%.

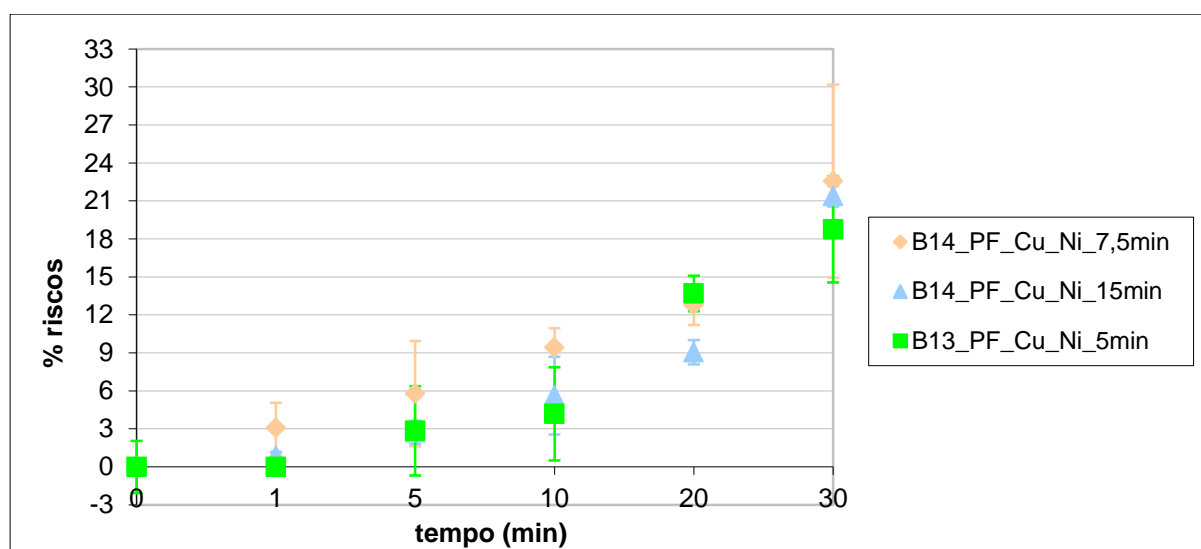


Gráfico 6.17 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste para os diferentes tempos de deposição em amostras de prata fundida com revestimento intermédio de cobre e níquel (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

A área danificada pelo teste de desgaste é de 19 a 22%. No entanto, parece existir uma estreita correlação entre os diferentes tempos de deposição PVD e a percentagem de riscos, pois o aumento da espessura do filme oferece mais resistência ao desgaste. No entanto, tendo em conta que o material base prata com a mesma electrodeposição apresentava uma área riscada de 24%, esta correlação não parece ser muito significativa.

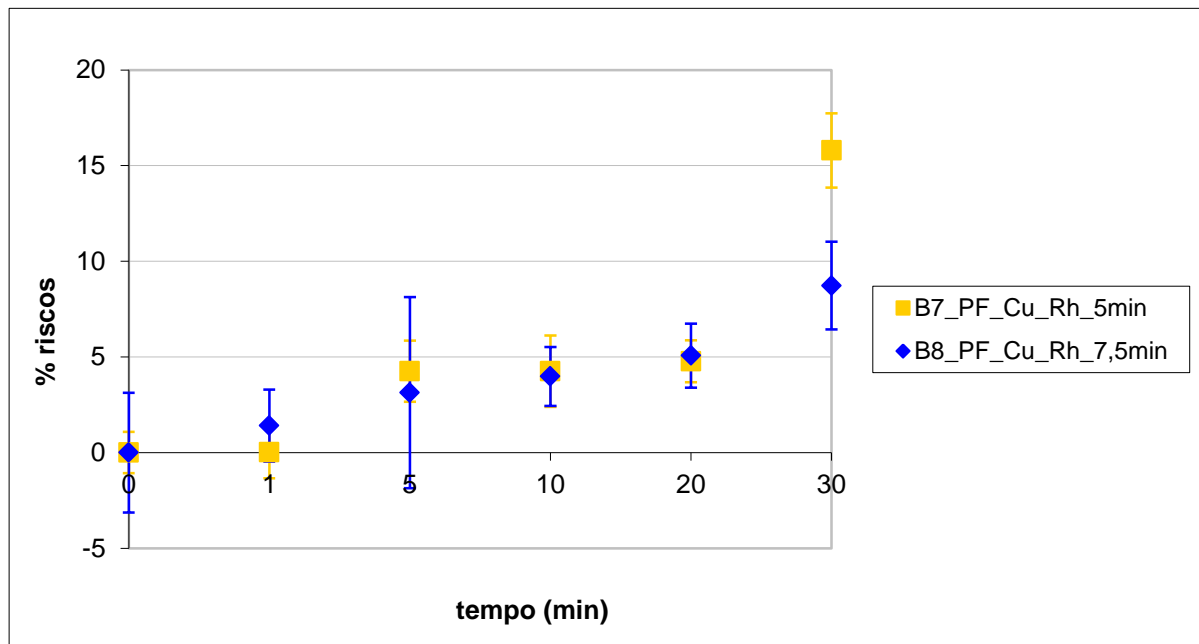


Gráfico 6.18 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste para os diferentes tempos de deposição em amostras de prata fundida com revestimento intermédio de cobre e ródio (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

Por fim, no Gráfico 6.18 os riscos superficiais eram cerca de 8 a 16% e parece haver uma correlação entre os diferentes tempos de deposição PVD e a resistência ao desgaste. Isto significa que quanto maior a espessura do filme maior será essa resistência.

Uma outra conclusão que se pode chegar é que, para o mesmo tempo de deposição e mesmos revestimentos intermediários, quanto mais duro for o material base menor será o dano nas amostras. Logo, a dureza do material base têm influência na resistência ao desgaste.

Isto pode ser visível no Gráfico 6.19 e Gráfico 6.20.

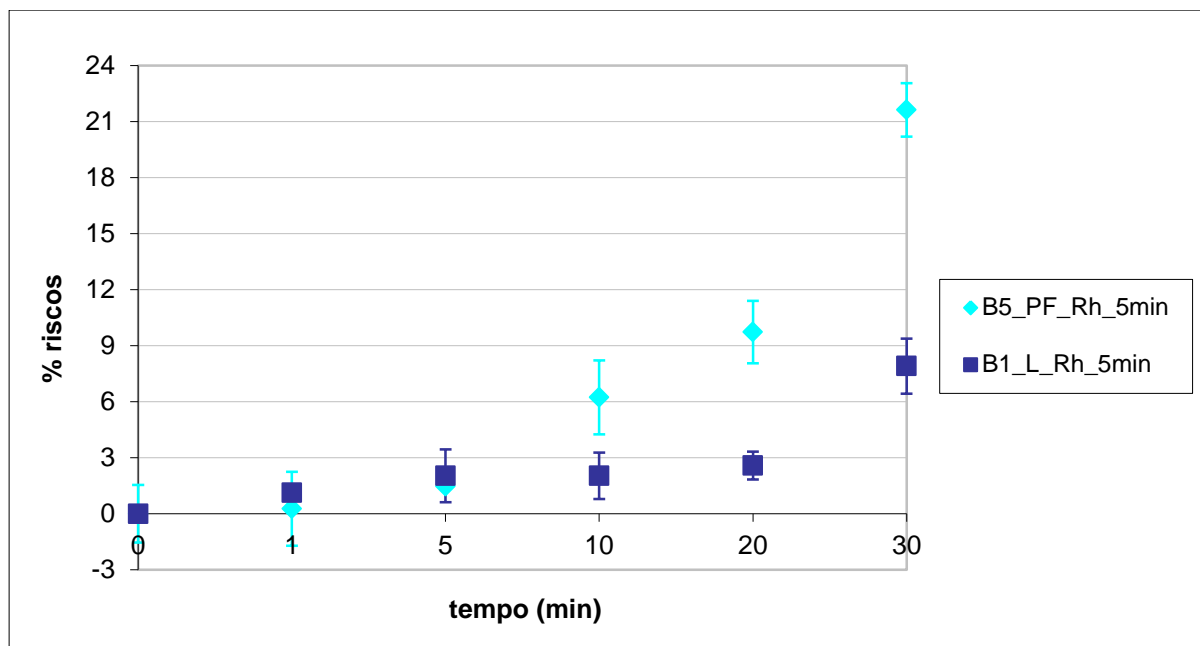


Gráfico 6.19 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste para os diferentes materiais base, mesmo revestimento intermédio de ródio e mesmo tempo de deposição (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

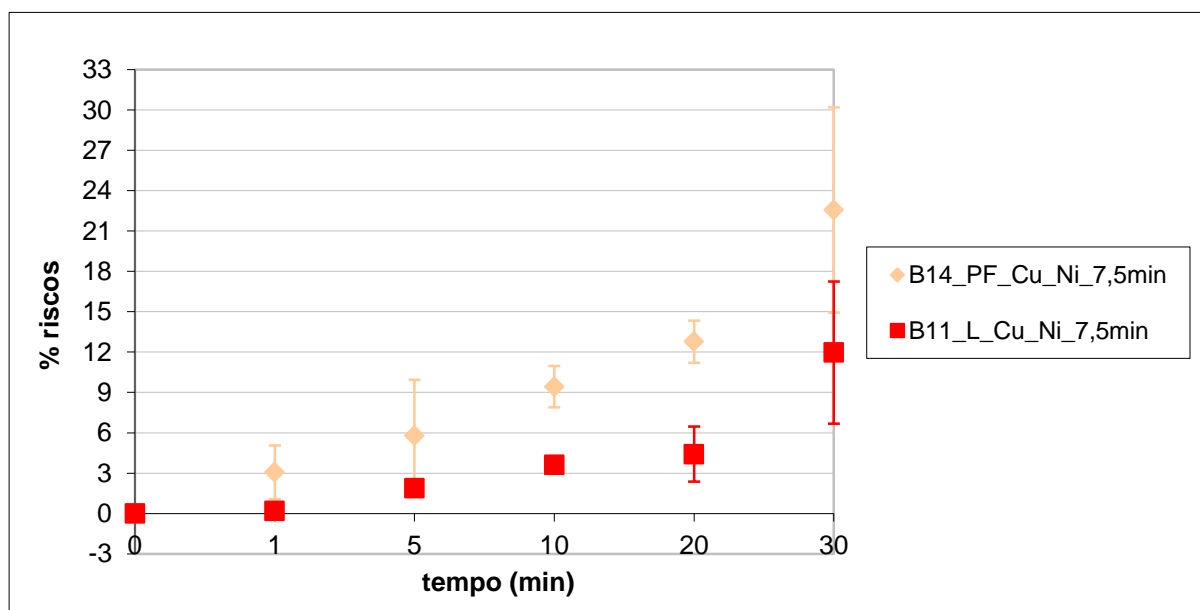


Gráfico 6.20 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste para os diferentes materiais base, mesmo revestimento intermédio de cobre e níquel e mesmo tempo de deposição (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

6.2.1.2.3. Coordenadas de Cor

No Gráfico 6.21 e Gráfico 6.22 está representada a evolução do parâmetro L^* e das coordenadas a^* e b^* , respectivamente, para o tempo de deposição de 5 minutos durante o teste de desgaste. No gráfico das coordenadas de as setas indicam a direcção da mudança de cor ao longo do teste de desgaste.

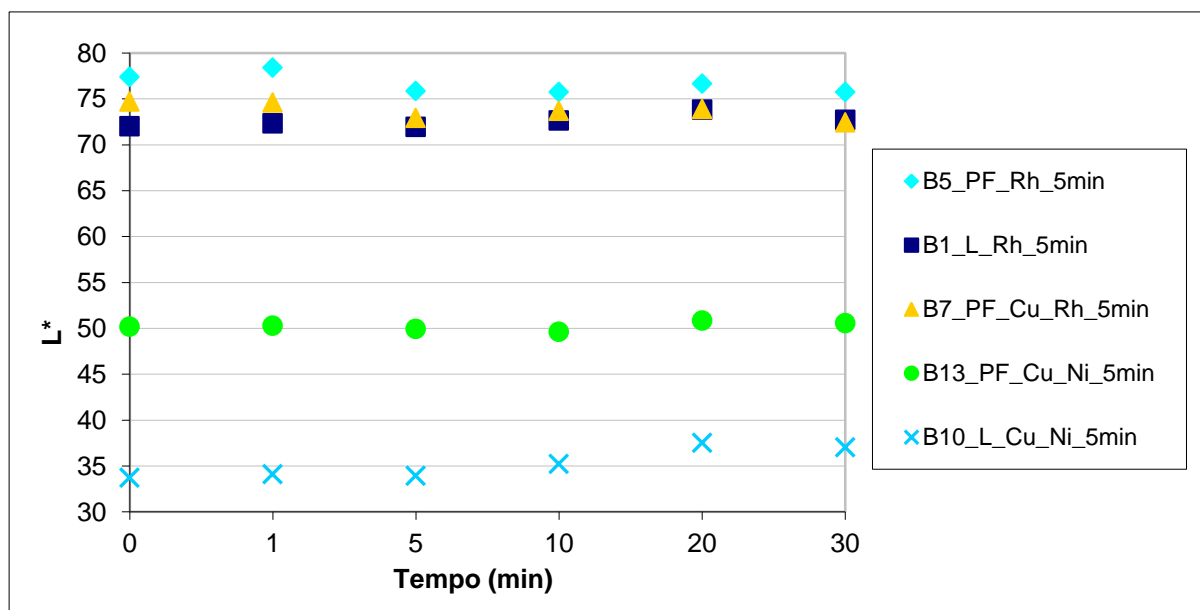


Gráfico 6.21 - Evolução da luminosidade ao longo do tempo de desgaste para o tempo de deposição de 5 minutos (L^* -Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

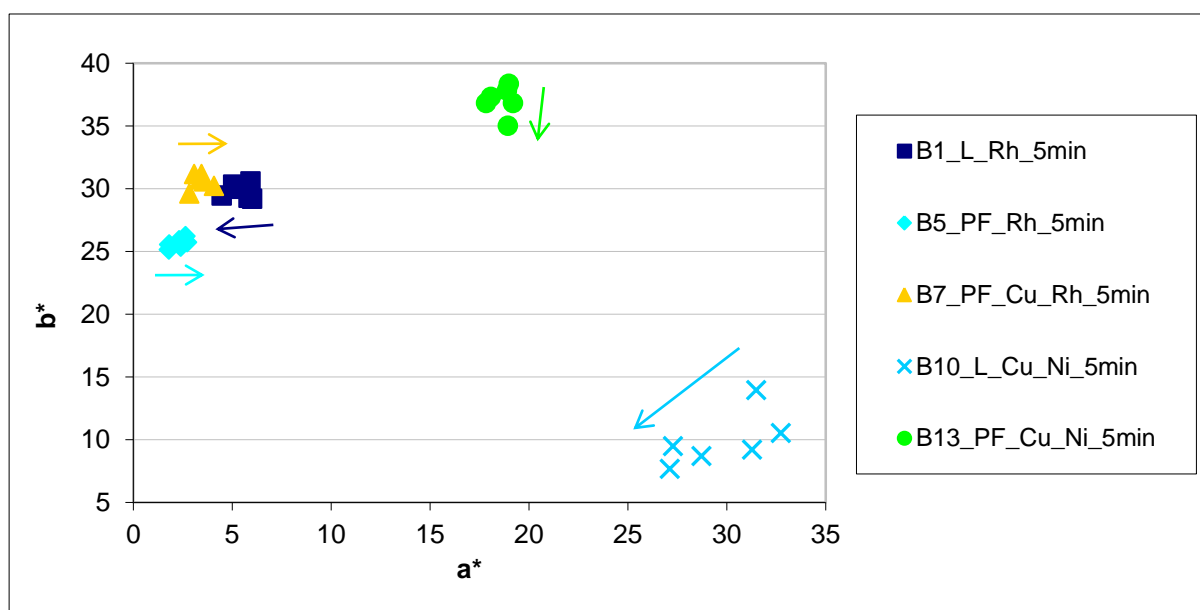


Gráfico 6.22 - Coordenadas de cor a^*b^* para o tempo de deposição de 5 minutos do teste de desgaste (L^* -Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

Praticamente, não houve grandes alterações de luminosidade durante o teste de desgaste.

As coordenadas cromáticas a^* e b^* sofreram ligeiras alterações, principalmente a amostra B10, sendo visível também na Tabela 6.4. Alguns riscos não só provocaram a deformação plástica do revestimento, mas também o retiraram, evidenciando o revestimento intermediário ou o material base.

No Gráfico 6.23 e Gráfico 6.24 é visível ver as coordenadas de cor para o tempo de deposição de 7,5 minutos. No gráfico das coordenadas de cor as setas indicam a direcção da mudança de cor ao longo do teste de desgaste.

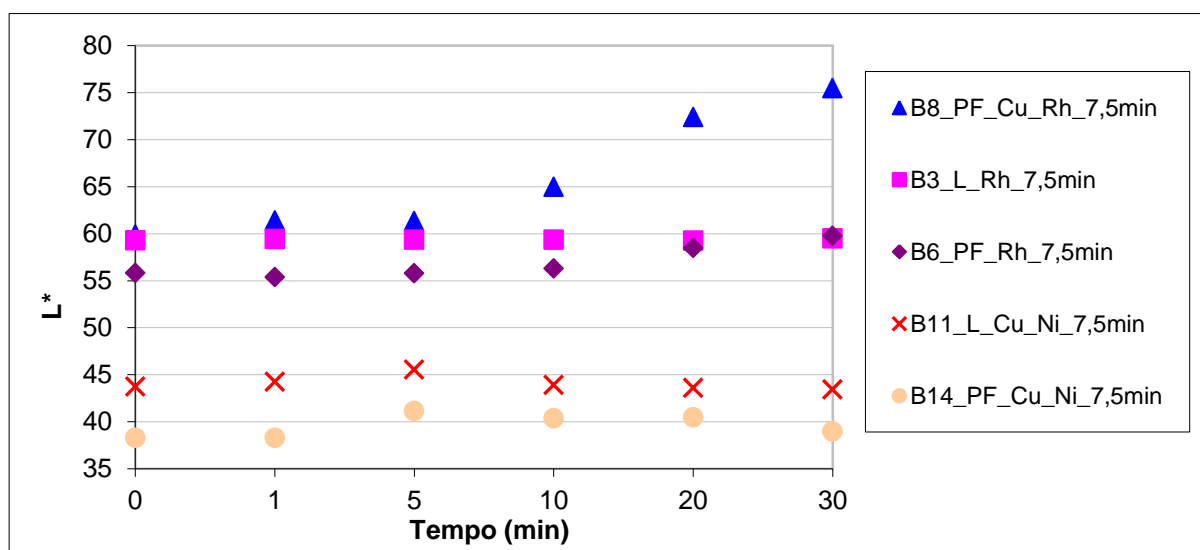


Gráfico 6.23 - Evolução da luminosidade ao longo do tempo de desgaste para o tempo de deposição de 7,5 minutos (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

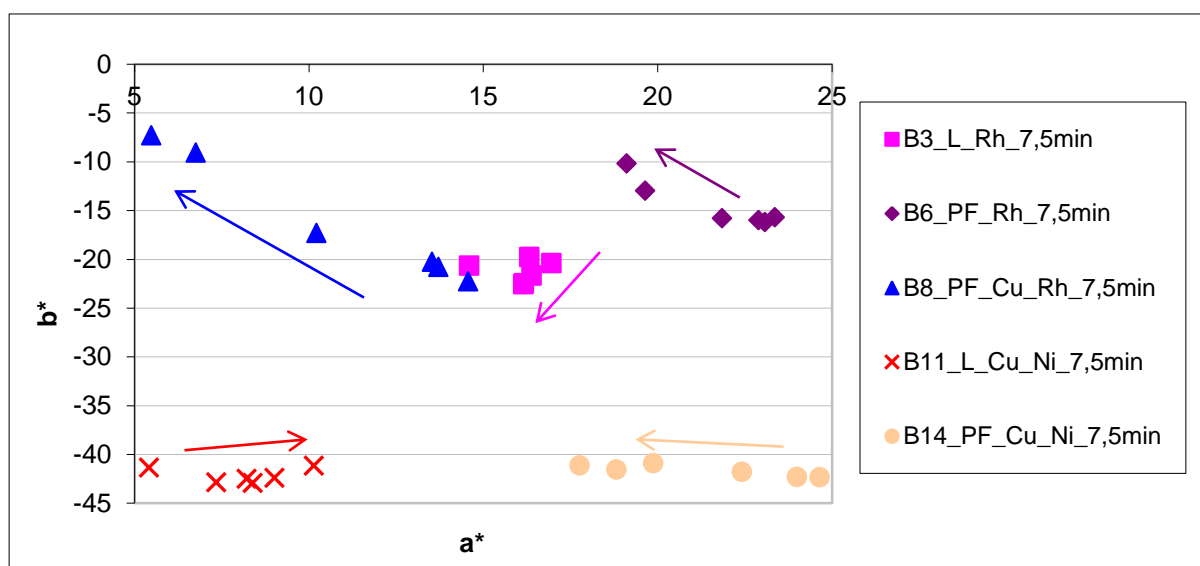


Gráfico 6.24 - Coordenadas de cor a^*b^* para o tempo de deposição de 7,5 minutos do teste de desgaste (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

Pelos gráficos é possível dizer que as amostras B3, B11 e B14 mantiveram quase sempre o mesmo brilho durante o teste de desgaste. No entanto, a amostra B8 a partir dos 5 minutos ganha brilho, devido ao facto de o filme fino ter começado a sair, pelo que grande parte desse crescimento é resultado do revestimento intermediário ou do material base. Na amostra B6 esse crescimento acontece aos 10 minutos, não sendo tão discrepante no final do teste de desgaste como no caso da amostra B8.

A nível da cor, pode-se ver que existe uma significativa alteração ao longo do teste de desgaste. Como já foi anteriormente dito, essa alteração é devida à deformação plástica, sendo a amostra B8 a que mais se destaca.

Para o tempo de deposição de 15 minutos, a evolução da luminosidade é visível no Gráfico 6.25 e os valores de b^* em função da a^* no Gráfico 6.26. No gráfico das coordenadas de cor as setas indicam a direcção da mudança de cor ao longo do teste de desgaste.

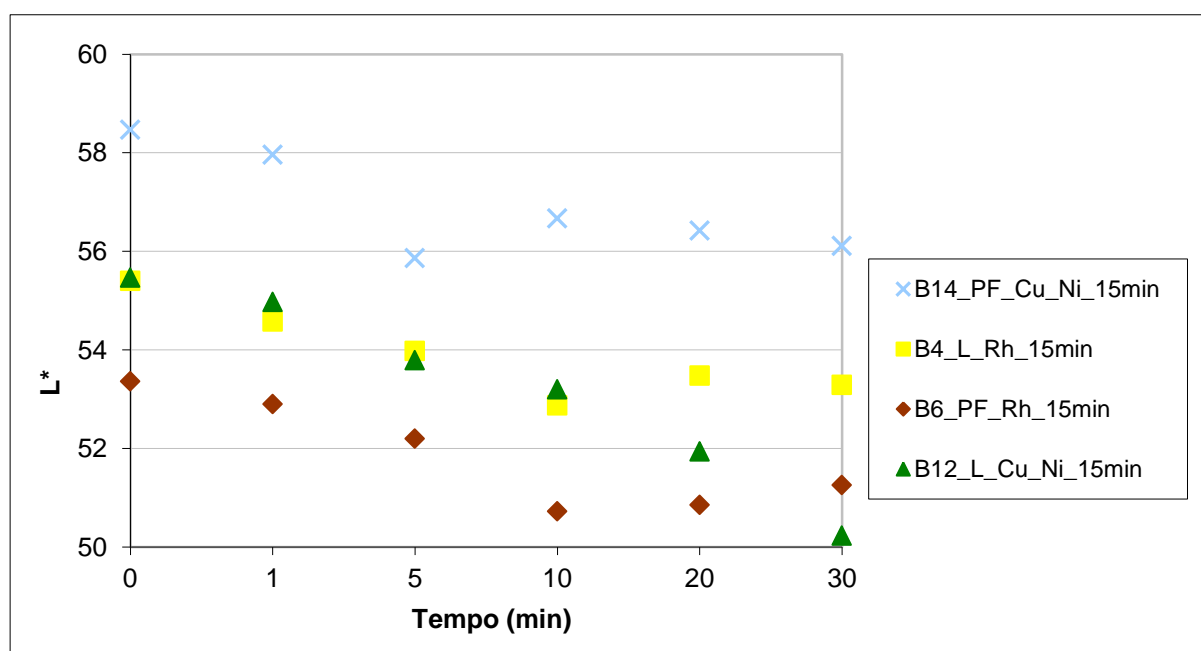


Gráfico 6.25 - Evolução da luminosidade ao longo do tempo de desgaste para o tempo de deposição de 15 minutos (L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

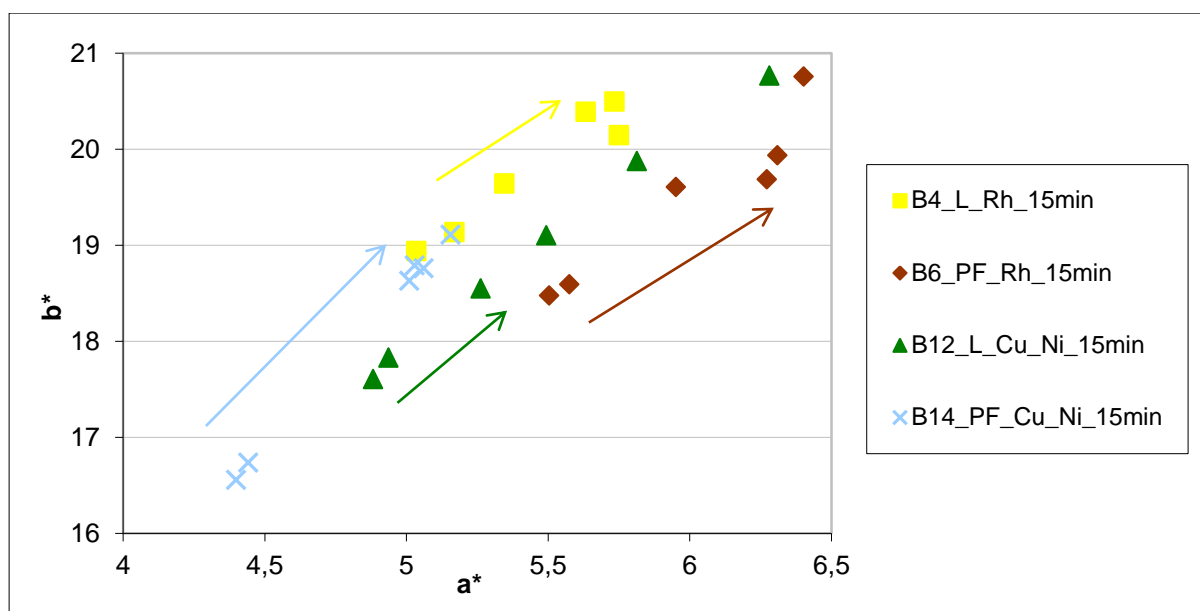


Gráfico 6.26 - Coordenadas de cor a*b* para o tempo de deposição de 15 minutos do teste de desgaste(L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

A perda de brilho acontece em todas as amostras, sendo uma perda de 2 a 5 unidades. Existem ligeiras alterações a nível da cor, resultado da deformação plástica do revestimento.

6.3. Filme de óxido de titânio (TiO_x), Oxicarbonitreto de titânio ($\text{TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$) e Oxinitreto de titânio (TiO_xN_y)

Como forma de verificar que os danos provocados nas amostras durante o teste de desgaste dependem do material base, foi realizado o teste de desgaste em 3 amostras de aço revestidas com diferentes filmes (TiO_x , $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ e TiO_xN_y) e posteriormente comparada com os filmes TiO_x realizados nas amostras de latão e prata fundida (subcapítulo 6.2.1). Os parâmetros de deposição conhecidos dos aços estão indicados na Tabela 6.5.

A nomenclatura utilizada é: **Aço_azul**: Amostra de material base aço, sendo a cor azul a cor obtida durante o processo de deposição.

Tabela 6.5 - Parâmetros de deposição das amostras de aço

Nº	Filme	Duração	Φ_{Ar} (sccm)	$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2}$ (sccm)	$\Phi_{\text{N}_2\text{O}_2}$ (sccm)	Φ_{O_2} (sccm)	Potencial (V)	Corrente (A)	Aspecto Filme	Adesão
1	TiO_x	15 min	60	-	-	9	-50	2	Azul	Boa
2	TiO_xNyCz (N_2 85%+ O_2 15%)	1h	60	10	15	-	-50	2	Preto	Boa
3	TiO_xNy (N_2 85%+ O_2 15%)	1h	60	-	15	50	-50	2	Roxo	Boa

6.3.1. Microdureza

No Gráfico 6.27 é apresentada a microdureza do aço sem e com revestimento. No Anexo C estão indicados os valores obtidos no microdurómetro. Mais uma vez, não se conseguiu efectuar a medição em todas as amostras. Neste caso, não se conseguiu efectuar a medição na amostra de Aço_Preto.

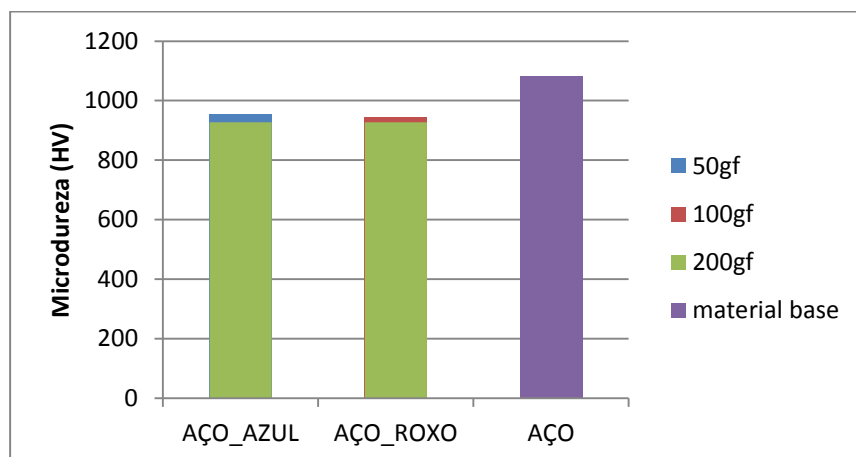


Gráfico 6.27 - Microdureza do revestimento em material base de aço

A microdureza do aço sem revestimento é 1080,8 HV.


















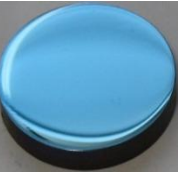
Nas duas amostras revestidas, aço_azul e aço_roxo, a dureza é praticamente igual, pelo que, à partida, o revestimento da amostra aço_preto deverá ter valores de microdureza idênticos, já que a percentagem de riscos obtida será muito pequena, como se verá no subcapítulo 6.3.2.2. Existe, no entanto, uma diminuição da microdureza quando as amostras se encontram revestidas. Esta diminuição pode ser devida a erros de leitura durante a medição da microdureza.

6.3.2. Teste de Desgaste

6.3.2.1. Fotografia – Análise Visual

As várias imagens elucidativas do estado superficial das amostras de aço revestidas durante o teste de desgaste podem ser visíveis na Tabela 6.6. Ao longo do teste de desgaste, as amostras praticamente não apresentaram riscos, ao contrário do que aconteceu com as amostras de prata fundida e latão da série de filmes de TiO_2 . Esta menor percentagem de riscos, encontra-se relacionada com a dureza dos materiais, já que o aço apresenta uma elevada dureza que o latão e a prata fundida. Pode-se concluir que quanto mais duro for o material base menor será a percentagem de riscos existentes nas amostras revestidas.

Tabela 6.6 - Estado superficial dos revestimentos em cada tempo de desgaste em amostras de aço

Tempo de Desgaste					
0 min.	1 min.	5 min.	10 min.	20 min.	30 min.
Aço_Preto					
					
Aço_Roxo					
					
Aço_Azul					
					

6.3.2.2. Análise da área riscada

Pelo Gráfico 6.28 é possível ver que a percentagem de área riscada nas amostras de aço é inferior a 1. A amostra aço roxo apresenta uma área riscada inferior a 0,5%.

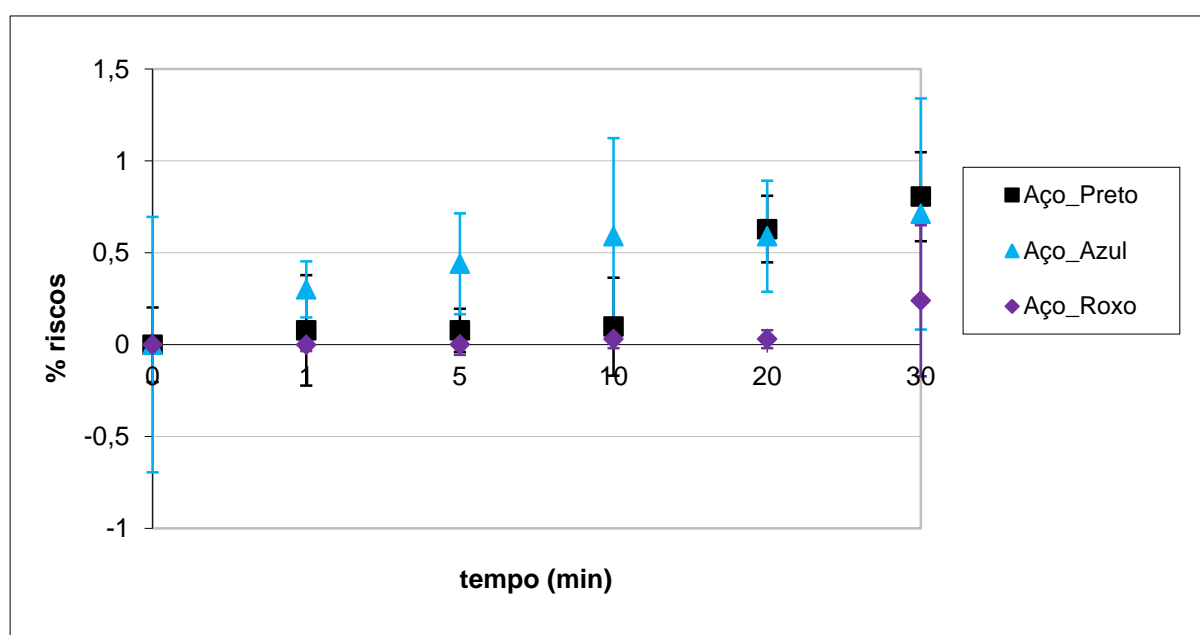


Gráfico 6.28 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste das amostras de aço revestidas

6.3.2.3. Coordenadas de Cor

Como se pode observar no Gráfico 6.29, a perda de brilho ao longo do tempo é bastante pequena.

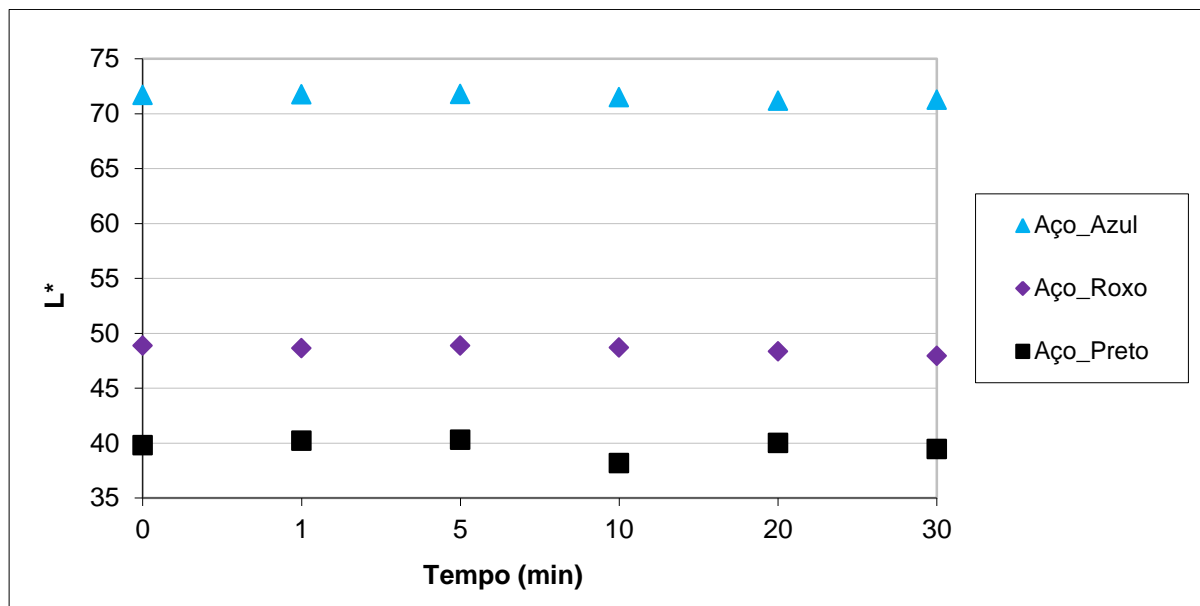


Gráfico 6.29 - Gráfico da evolução da luminosidade ao longo do tempo de desgaste das amostras de aço revestidas

No gráfico das coordenadas de cor as setas indicam a direcção da mudança de cor ao longo do teste de desgaste. As coordenadas de cromáticas a^* e b^* praticamente não divergem ao longo do tempo de desgaste, pelo que se pode concluir que não existem alterações significativas a nível de cor e de brilho.

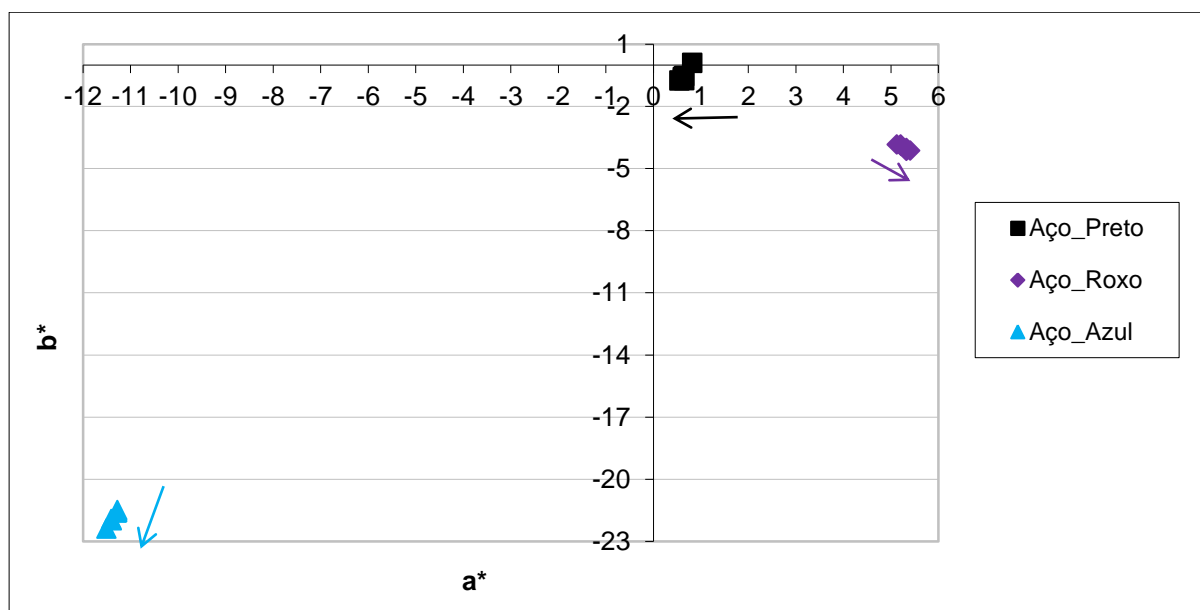


Gráfico 6.30 - Gráfico das coordenadas de cor a^*b^* das amostras de aço revestidas do teste de desgaste

Para materiais duros não existe mudança de cor alterações de luminosidade, ao contrário do que acontecia na prata fundida e no latão, logo parece haver uma correlação entre a dureza do material base e mudança de cor;

6.4. Série de Filmes de Carboneto de Titânio e Óxido de Titânio

Esta série de filmes foi desenvolvida na câmara de deposição do Laboratório de Engenharia Mecânica.

As condições de deposição são diferentes das inicialmente desenvolvidas devido ao facto de se mudar para outra câmara de deposição. Pelo simples facto de a máquina ser relativamente nova, teve de se fazer uma séries de testes até se obter filmes com o aspecto pretendido e com uma boa adesão.

Devido à falta de tempo disponível foram apenas produzidos 4 séries de filmes TiC tendo em 3 delas sido testado mais uma camada de filme de TiO_2 com vista a estudar a influência dos filmes pretos com sobreposição de um segundo filme com cores de interferência. Estas foram aplicadas em amostras de latão laminado e aço galvanizado.

Em 3 amostras de prata laminada electrodepositadas com cobre e níquel, nas quais o níquel foi electrodepositado com tempos deferentes (1, 5 e 7.5 minutos), foi depositado uma camada de TiO_2 . As condições da electrodeposição estão em anexo (Anexo B - Tabela B. 23 a Tabela B. 25).

Os parâmetros de deposição podem ser observados na Tabela 6.7.

Nesta série de filmes, além do teste de desgaste também foram efectuados os testes de corrosão.

A nomenclatura utilizada é: **E1_LL_1** - Amostra E1 de material base latão laminado (LL), sendo a condição de deposição de PVD N°1 da Tabela 6.7. No caso da prata laminada a nomenclatura é: D1_PL_Cu_Ni (1min)_5 - Amostra D1 de material base prata laminada_ com revestimento intermédio de cobre e níquel, sendo o níquel depositado com um tempo de 1 minuto e cuja condição de deposição de PVD é a N°5 da Tabela 6.7.

Tabela 6.7 - Parâmetros de deposição dos filmes de TiC e TiO₂

Condição N°	T (°C) Câmara	Filme	Substratos	P _{base} (mbar)	Duração (s)	Φ _{Ar} (%)	Φ _{C₂H₂} (%)	Φ _{O₂} (%)	Tipo	Pressão (mbar)	Potencial (V)	Corrente (A)	Potência (W)	Aspecto Filme	Adesão
ETCHING?			SIM		1800	7,5	-	-	Rotativo	4,40E-02	800	0,5	400		
1	32	TiC	Latão Laminado; Aço Galvanizado	2,50E-05	600	3	-	-	Rotativo	2,30E-03	424	7	2980	Camada de adesão Ti	
					3600	3	60	-	Rotativo	2,70E-03	472	7	3330	Preto	Boa
ETCHING?			SIM		1800	7,5	-	-	Rotativo	4,60E-02	800	0,5	400		
2	32	TiC	Latão Laminado; Aço Galvanizado	2,90E-05	600	3	-	-	Rotativo	2,30E-03	430	7	3020	Camada de Adesão Ti	
					3600	3	60	-	Rotativo	2,60E-03	475	7	3340		
	Etching				300	7,5	-	-	Rotativo	4,20E-03	800	0,5	400		
		TiO ₂			420	3	-	50	Rotativo	2,50E-03	460	7	3240	Preto	Boa
ETCHING?			SIM		1800	7,5	-	-	Rotativo	4,40E-02	800	0,5	400		
3	32	TiC	Latão Laminado; Aço Galvanizado	2,70E-05	600	3	-	-	Rotativo	2,30E-03	422	7	2960	Camada de Adesão Ti	
					3600	3	60	-	Rotativo	2,50E-03	474	7	3330		
	Etching				300	7,5	-	-	Rotativo	3,60E-03	800	0,5	400		
		TiO ₂			900	3	-	50	Rotativo	3,80E-03	451	7	3170	Preto Azulado	Boa
ETCHING?			SIM		1800	7,5	-	-	Rotativo	4,40E-02	800	0,5	400		
4	32	TiC	Latão Laminado; Aço Galvanizado	2,60E-05	600	3	-	-	Rotativo	2,30E-03	423	7	2970	Camada de Adesão Ti	
					3600	3	60	-	Rotativo	2,80E-03	472	7	3330		
	Etching				300	7,5	-	-	Rotativo	4,40E-03	800	0,5	400		
		TiO ₂			1500	3	-	50	Rotativo	2,50E-03	442	7	3110	Azul	Boa
ETCHING?			SIM		900	7,5	-	-	Rotativo	4,20E-02	600	0,3	180		
5	32	TiO ₂	Prata Laminada e niquelada	9,00E-05	600	3	-	-	Rotativo	2,40E-03	430	7	3020	Camada de adesão Ti	
					1200	3	-	50	Rotativo	3,20E-03	433	7	3050	Púrpura	Boa

6.4.1. Microdureza

Como já foi referido, uma das propriedades mecânicas importantes nos filmes finos é a dureza. No Gráfico 6.31 encontram-se as microdurezas do latão laminado e do aço galvanizado.

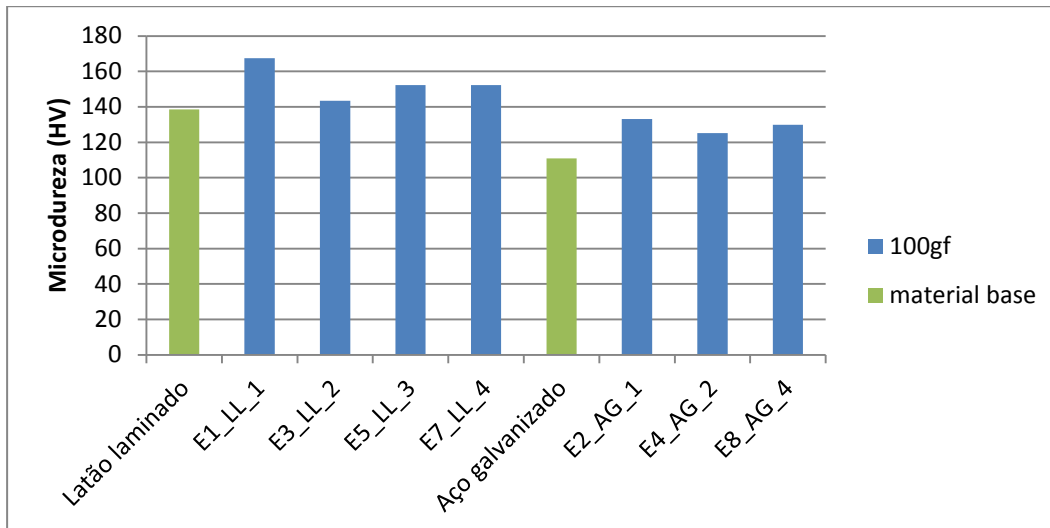


Gráfico 6.31 - Microdureza do revestimento em materiais base de latão laminado e de aço galvanizado

No Gráfico 6.31 não existem grandes alterações da dureza quando as amostras se encontram revestidas. Não se conseguiu realizar a medição na amostra E6_AG_3.

No Gráfico 6.32 é visível a microdureza da electrodeposição em prata laminada, em que o níquel apresenta diferentes tempos de deposição.

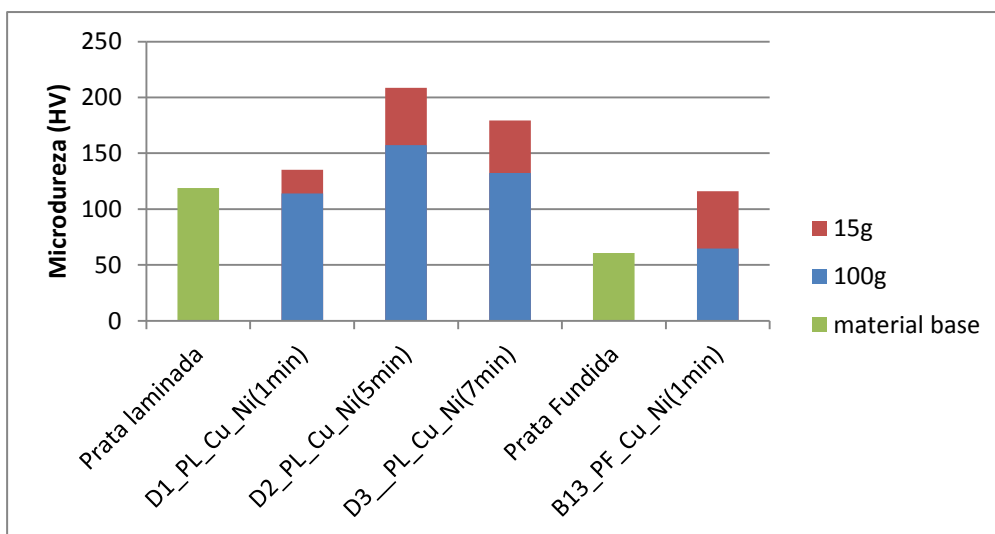


Gráfico 6.32 - Microdureza da prata laminada revestida com cobre e níquel (PL-Prata laminada; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

Principalmente, nas amostras D2 e D3 existe uma disparidade de valores da microdureza relativamente à prata laminada no seu estado puro. O aumento da microdureza é bastante significativo, o que deverá resultar numa diminuição da percentagem de riscos quando comparada com a prata fundida.

6.4.2. Espessura dos filmes

Como foi referido, espessura dos filmes depositados foi determinada a partir de imagens obtidas pelo SEM. Esta apenas foi realizada nas amostras de latão laminado. Como a amostras de aço galvanizado apresentam as mesmas condições de deposição que o latão laminado, a espessura será a mesma.

Para se realizar a medição da espessura, as amostras foram cortadas e procedeu-se a uma montagem das mesmas de forma a ser visível a sua secção em corte. Depois de montadas as amostras, estas foram polidas, sendo o resultado final o da Figura 6.1.



Figura 6.1 - Montagem das amostras

Da Figura 6.2 à Figura 6.5 são visíveis as imagens obtidas por SEM, sendo que em a) pode-se ver a espessura dos filmes e em b) a topografia dos filmes.

Não é identificar o tipo de crescimento dos filmes pois o polimento destruiu a sua morfologia.

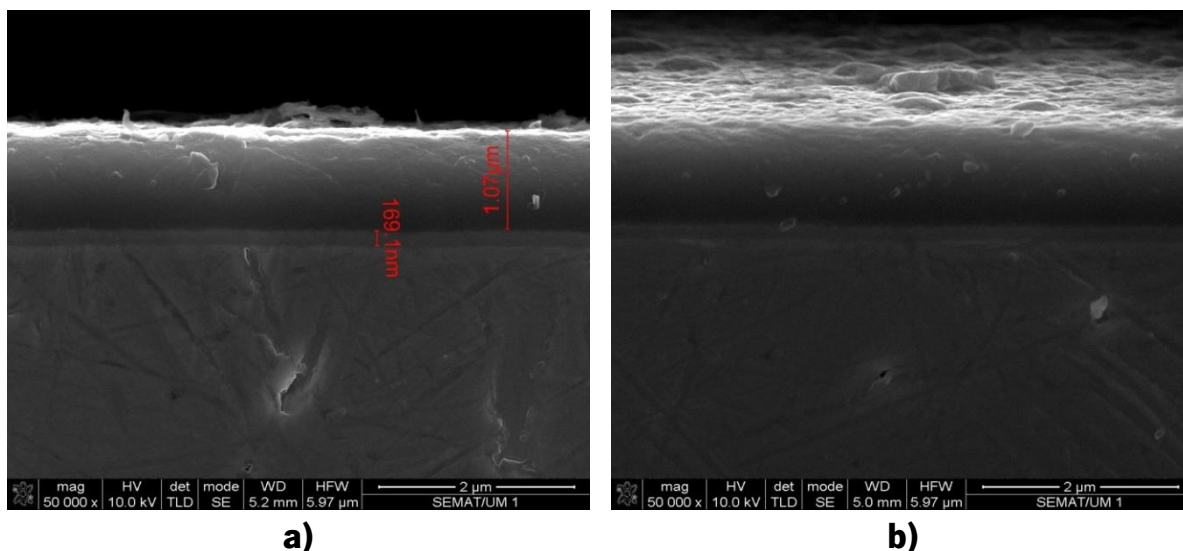


Figura 6.2 - Imagens obtidas por SEM da amostra E1_LL_1 (a-espessura; b-topografia do filme)

Na amostra de E1_LL_1 pode-se ver que o filme é uniforme, apresentando 2 camadas distintas: uma pré-camada de Ti cuja espessura é de 169,1nm e uma camada de TiC com uma espessura de 1,07μm. Na imagem b) é visível a topografia do filme TiC.

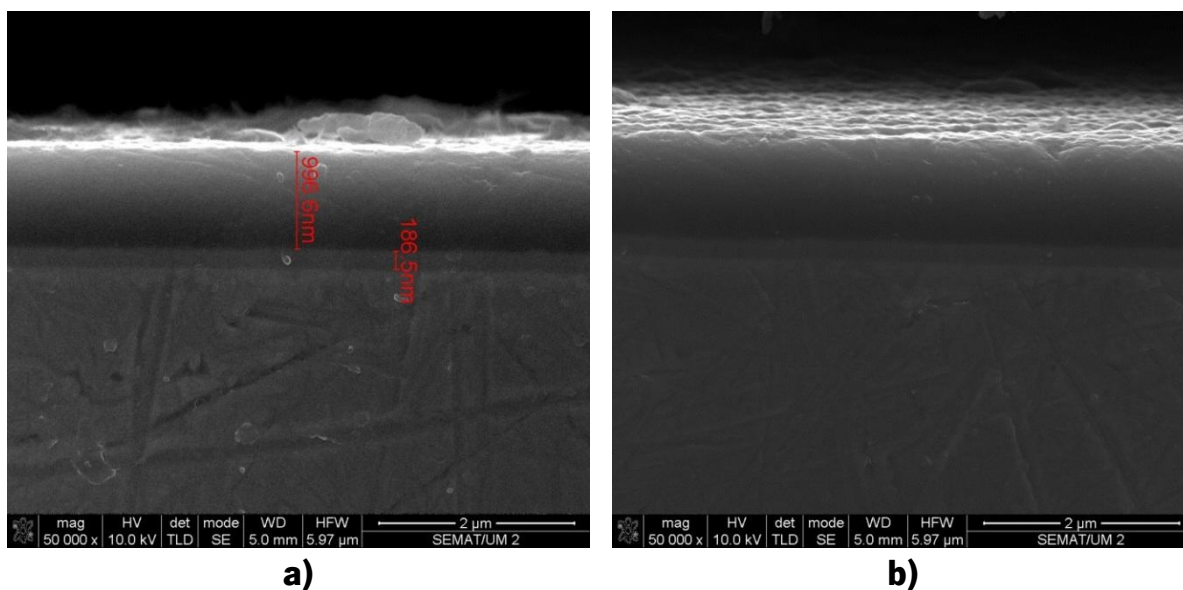


Figura 6.3 - Imagens obtidas por SEM da amostra E3_LL_2 (a-espessura; b-topografia do filme)

Na amostra E3_LL_2 pode-se ver que o filme também se apresenta uniforme. Nesta amostra as condições de deposição da pré-camada de Ti e da camada de TiC foram iguais à amostra E1_LL_1, no entanto, esta amostra levou uma terceira camada de TiO_2 .

Pela Figura 6.3 apenas se consegue visualizar duas camadas: a pré-camada de Ti e a camada de TiC, apresentado, respectivamente, uma espessura de 180,8nm e de 996,6nm.

Não é visível a camada TiO_2 , resultado da espessura ser muito fina ou por ter sido removida aquando do polimento da montagem. Na imagem b) é visível a superfície do filme de TiO_2 .

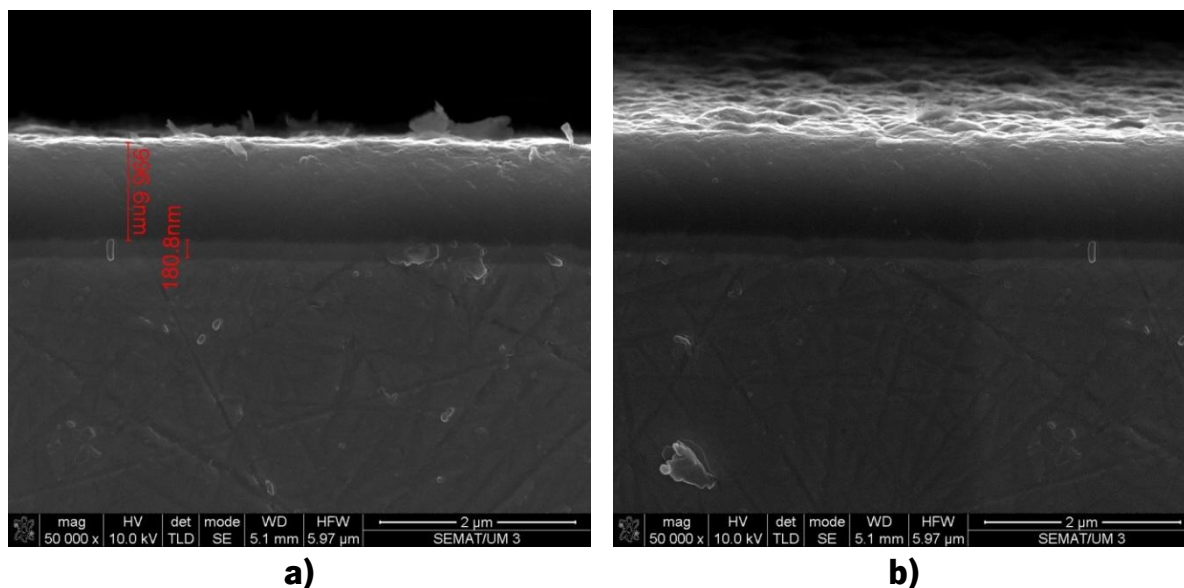


Figura 6.4 - Imagens obtidas por SEM da amostra E5_LL_3 (a-espessura; b-topografia do filme)

Mais uma vez, para a amostras E5_LL_3 o filme fino apresentam-se uniforme. Este substrato também foi revestido com 3 camadas, sendo que, mais uma vez, não se conseguiu ver a camada de TiO_2 , pelos motivos anteriormente indicados.

Quanto às espessuras, estas são praticamente iguais às das amostras às apresentadas anteriormente pois os parâmetros de deposição da pré-camada e da camada TiC também são iguais.

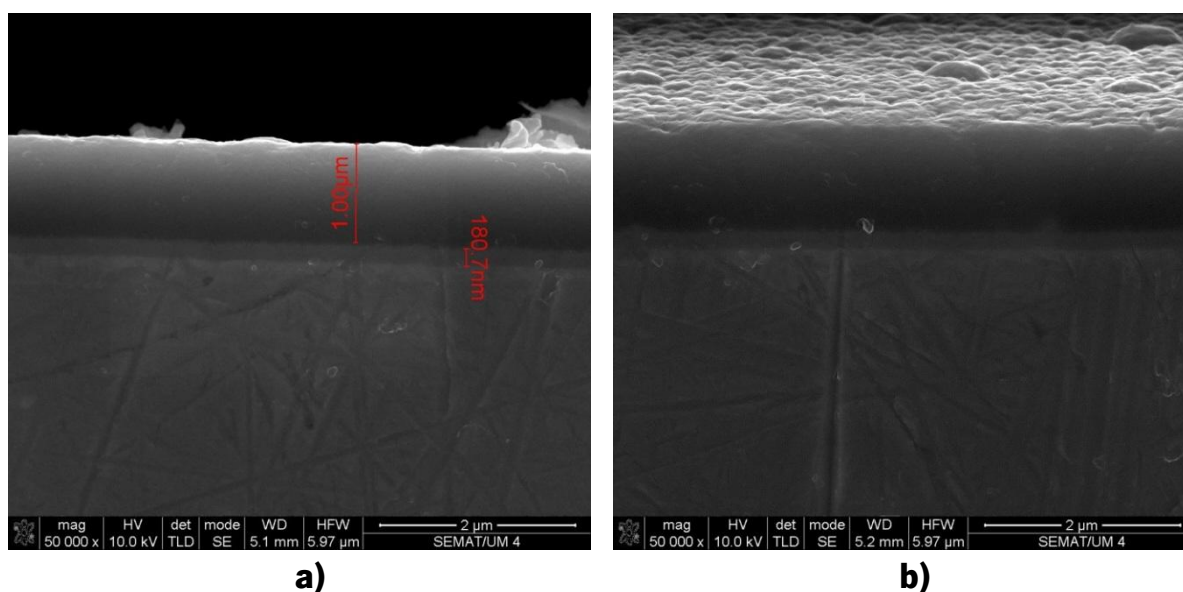


Figura 6.5 - Imagens obtidas por SEM da amostra E7_LL_4 (a-espessura; b-topografia do filme)

Na Figura 6.5 está ilustrado as imagens com as espessuras e a topografia da amostra E7_LL_4. Este substrato também foi depositado com 3 filmes: pré-camada Ti, TiC e TiO₂ apresentando um filme uniforme.

As espessuras são de 180,7nm para a pré-camada e 1μm para o filme TiC. Apesar de o filme TiO₂ ter um tempo de deposição bastante superior ao da pré-camada, este não aparece na imagem a) obtida pelo SEM, pelo que poderá ter sido removido com o polimento ou então a espessura ainda é bastante fina.

6.4.2.1. Velocidade de crescimento dos filmes

As espessuras dos filmes obtidas por SEM foram de aproximadamente 0,180nm para a camada Ti e de 1μm para a camada de TiC. O tempo de deposição da camada Ti foi de 600s (10min) enquanto que na camada de TiC esse tempo foi de 3600s (60min).

Admitindo que a taxa de deposição é constante ao longo do tempo, a velocidade de crescimento dos filmes foi de 0,018nm/min para a camada Ti e de 16,67nm/min para a camada de TiC.

$$Taxa\ de\ deposição\ Ti = \frac{0,180nm}{10min} = 0,018nm/min$$

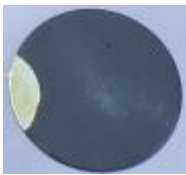
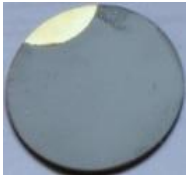
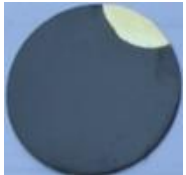
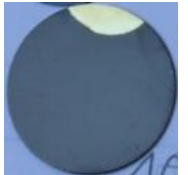

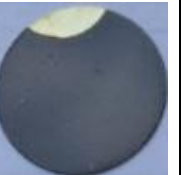
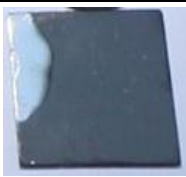


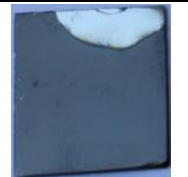

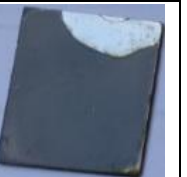



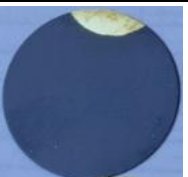








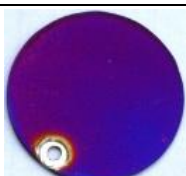
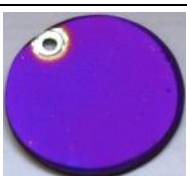




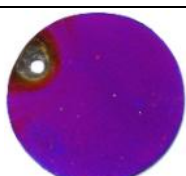
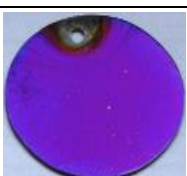

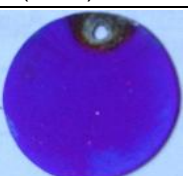
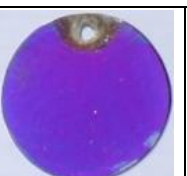
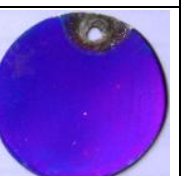
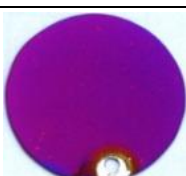





$$Taxa\ de\ deposição\ TiC = \frac{1\mu m}{60min} = 16,67nm/min$$

6.4.3. Teste de Desgaste

6.4.3.1. Fotografia – Análise Visual

Os substratos sujeitos ao teste de desgaste foram os revestidos com os parâmetros de deposição N°2, N°3 e N°5 da Tabela 6.7. Na Tabela 6.8 são visíveis imagens elucidativas do estado superficial nos vários tempos do teste de desgaste.

Tabela 6.8 - Estado superficial dos revestimentos da condição de deposição N°2, N°3 e N°5 da Tabela 6.7

Tempo de Desgaste					
0 min.	1 min.	5 min.	10 min.	20 min.	30 min.
E3_LL_2					
					
E4_AG_2					
					
E5_LL_3					
					
E6_AG_3					
					
D1_PL_Cu_Ni (1min)_5					
					
D2_PL_Cu_Ni (5min)_5					
					
D3_PL_Cu_Ni (7min)_5					
					

Visualmente, a percentagem de riscos existentes nas amostras revestidas é pequena. Para uma análise mais cuidada e concreta é mostrado graficamente a evolução dos riscos ao longo do tempo de desgaste no subcapítulo seguinte.

6.4.3.2. Análise da área riscada

Relativamente à percentagem de área riscada, a sua evolução ao longo do tempo encontra-se graficamente representada no Gráfico 6.33 para os parâmetros de deposição nº2 e nº3 e no Gráfico 6.34 para as amostras de prata laminada (parâmetro de deposição nº5).

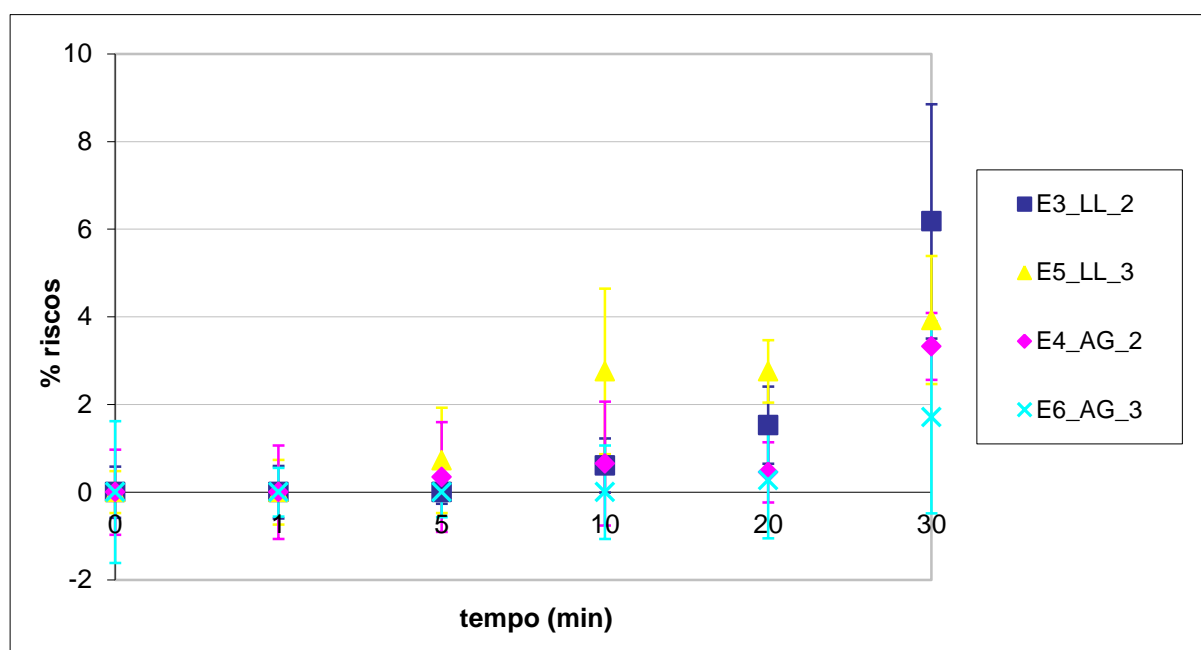


Gráfico 6.33 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste das amostras de latão laminado e aço galvanizado revestidas consoante os parâmetros de deposição N°2 e N°3

Pelo gráfico pode-se ver que a percentagem de riscos é inferior a 7%. No entanto, apesar do latão laminado apresentar uma dureza superior ao do aço galvanizado, a resistência ao desgaste é maior no aço galvanizado. Isto significa dizer que neste caso, a resistência ao desgaste não depende da dureza do material base.

Mais uma vez, parece existir uma estreita correlação entre as condições de deposição e a percentagem de riscos.

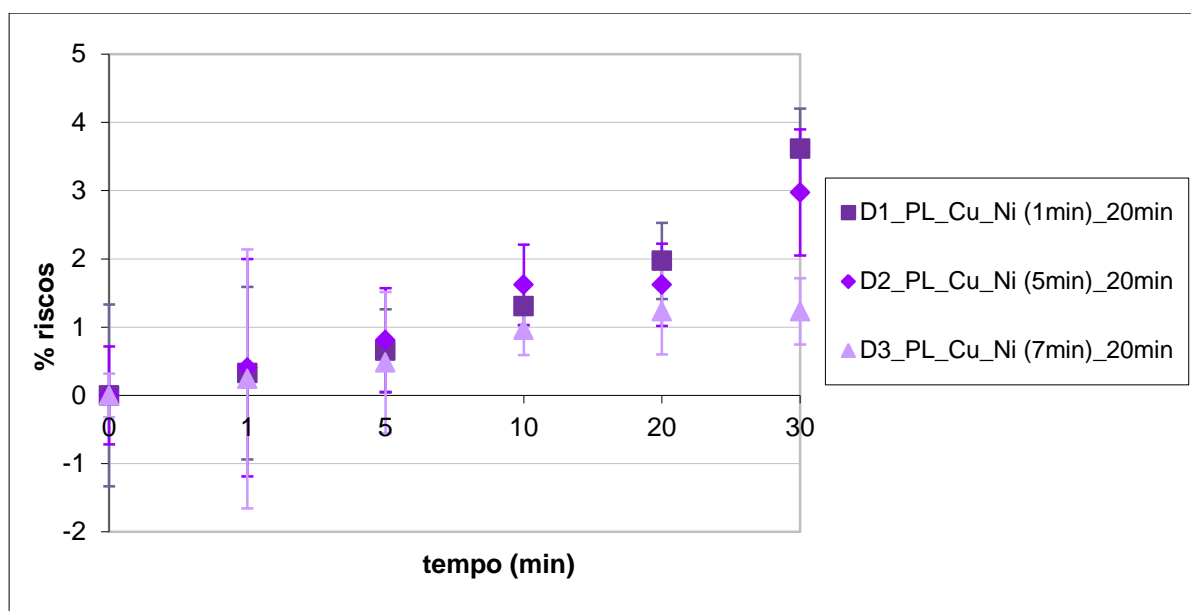


Gráfico 6.34 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste das amostras de Prata laminada revestidas segundo o parâmetro de deposição nº5 (PL-Prata Laminada; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

Na amostra de prata laminada a percentagem de riscos varia entre 1 e 4%, sendo que existe influência dos revestimentos intermédios na resistência ao desgaste.

No Gráfico 6.35 é possível comparar a diferença que existe em termos de área danificada pelo teste de desgaste entre amostras de prata laminada e prata fundida com o mesmo tipo de revestimento intermédio. O tempo de deposição de TiO_2 da prata laminada foi de 20 minutos e da prata fundida foi de 5, 7,5 e 15 minutos.

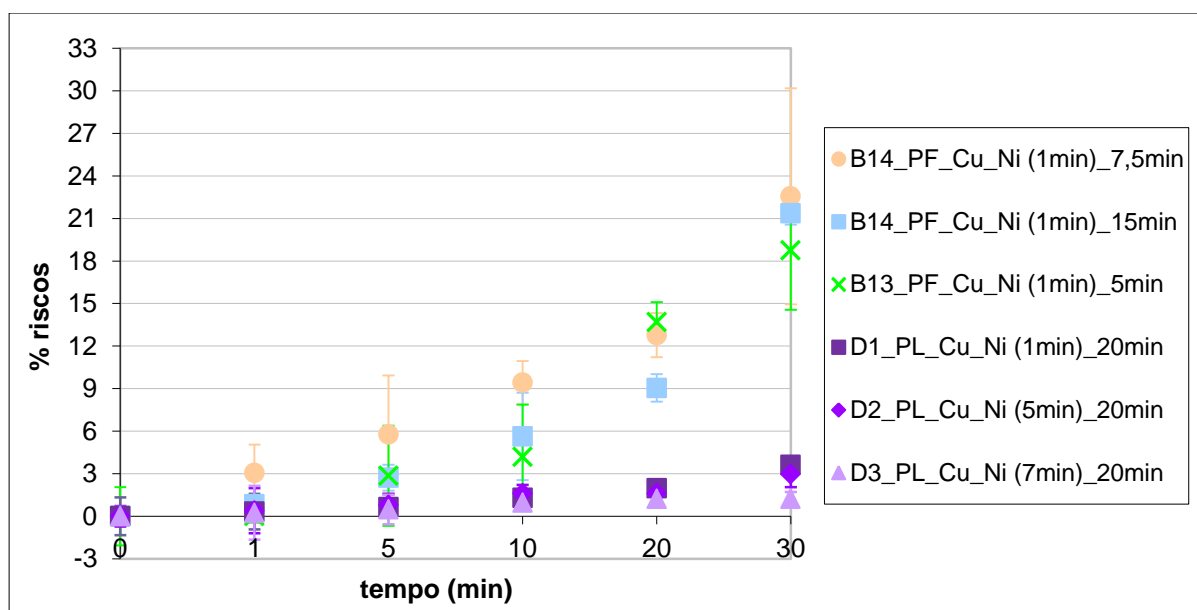


Gráfico 6.35 - Evolução da % de riscos ao longo do tempo de desgaste das amostras de Prata laminada e prata fundida revestidas (PF-Prata fundida; PL-Prata Laminada; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

Pode-se ver que na prata fundida (amostras B13 e B14) a percentagem de riscos varia entre os 18 e os 23%, sendo que o níquel tinha um tempo de electrodeposição de 1 minuto e para o esse mesmo tempo a amostra D1 apresenta uma área riscada de cerca de 4%. Isto significa dizer que a resistência ao desgaste depende da dureza do material base, já que a dureza da prata fundida é de 60HV e da prata laminada de 120HV. Salientar apenas que a diferença entre a prata laminada e a prata fundida é devida ao encruamento resultante da forma como foram produzidas. A prata num caso foi sujeita ao processo de laminagem e no outro caso à fundição. O encruamento de um metal pode ser definido como sendo o seu endurecimento por deformação plástica.

6.4.3.3. Coordenadas de Cor

A evolução da luminosidade dos substratos de latão laminado e aço galvanizado submetidos ao teste de desgaste é observável no Gráfico 6.36, no qual é visível algumas alterações de brilho ao longo do tempo. No gráfico das coordenadas de cor as setas indicam a direcção da mudança de cor ao longo do teste de desgaste.

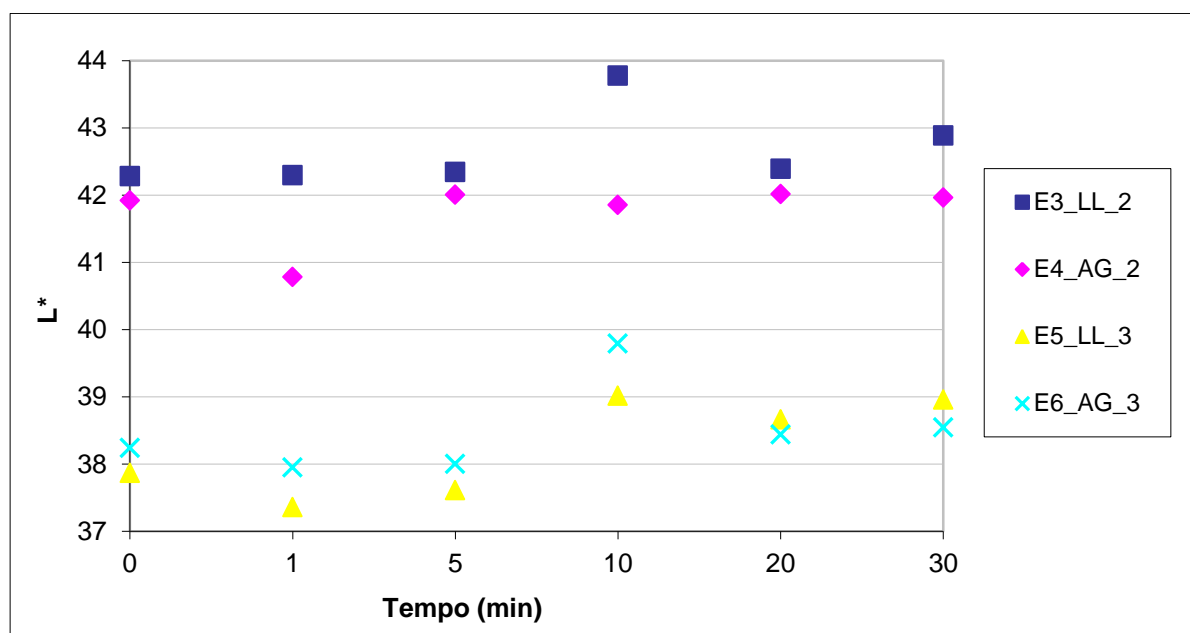


Gráfico 6.36 - Evolução da luminosidade ao longo do tempo de desgaste das amostras de latão laminado e aço galvanizado revestidas consoante os parâmetros de deposição N°2 e N°3

No Gráfico 6.37 está representado as coordenadas de cor a^* e b^* . Neste não existe alterações significativas da cor. No entanto as pequenas alterações são devidas a alguns riscos, que deformaram o revestimento.

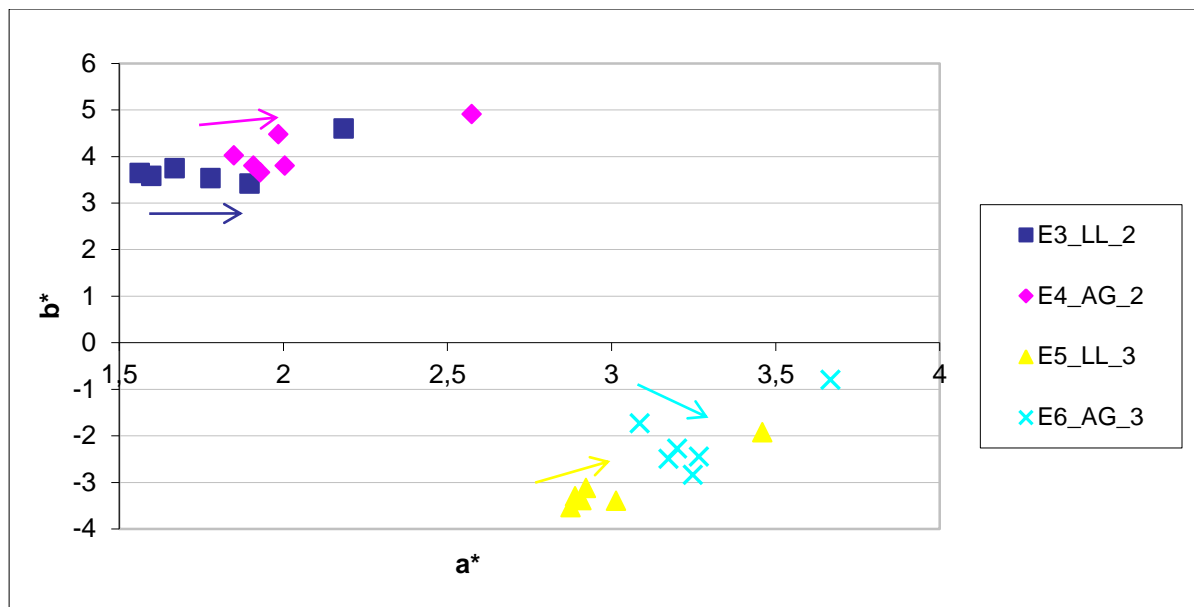


Gráfico 6.37 - Coordenadas de cor a^*b^* das amostras de latão laminado e aço galvanizado revestidas consoante os parâmetros de deposição N°2 e N°3 do teste de desgaste

No Gráfico 6.38 e no Gráfico 6.39 encontra-se representado, respectivamente, a evolução da luminosidade e das coordenadas de cor a^* e b^* das amostras de prata laminada.

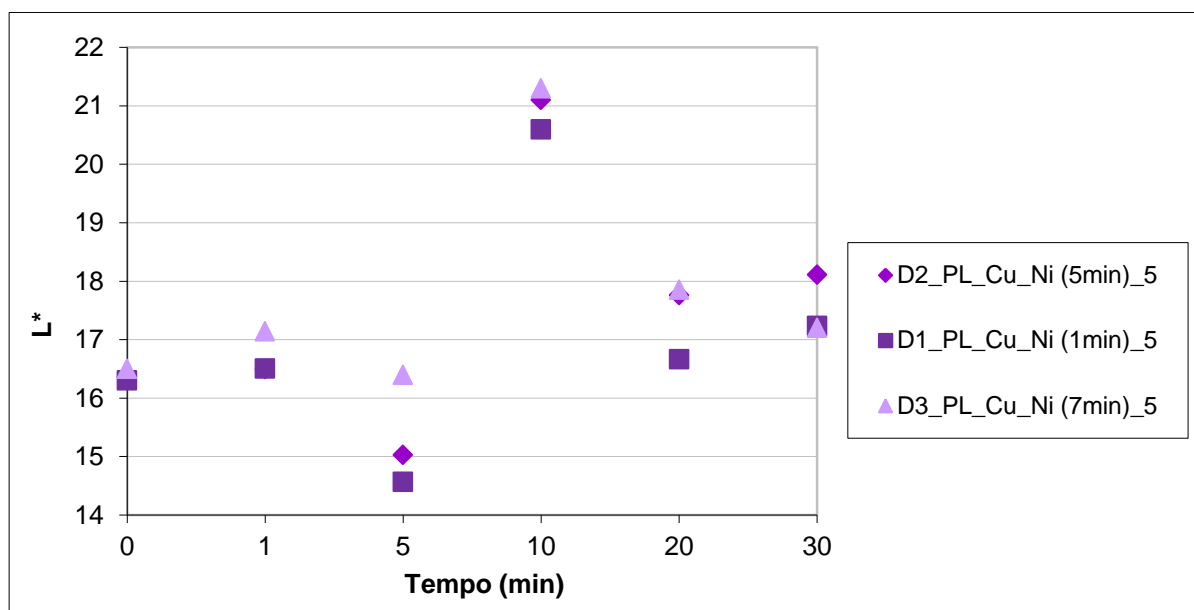


Gráfico 6.38 - Evolução da luminosidade ao longo do tempo de desgaste das amostras de Prata laminada revestidas segundo o parâmetro de deposição n°5 (Dn°-identificação da amostra; PL-Prata Laminada; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

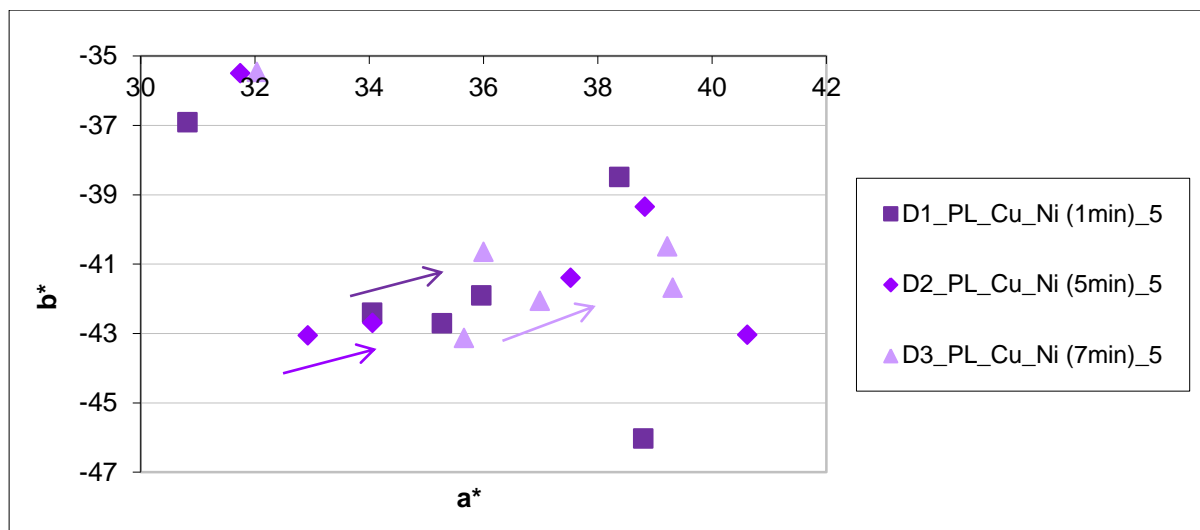


Gráfico 6.39 - Coordenadas de cor a^*b^* das amostras de Prata laminada revestidas segundo o parâmetro de deposição nº5 do teste de desgaste (PL-Prata Laminada; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

Verifica-se nestes 2 gráficos que há grande variação das coordenadas de cor a^* e b^* e da luminosidade. Além da deformação plástica dos revestimentos provocada por alguns riscos, estas diferenças também podem ser devidas à limpeza e manuseamento das amostras no final do teste de desgaste, pois reparou-se que havia mudança de cor e de brilho quando não se encontravam devidamente limpas.

Como forma de verificar que existe influência dos materiais base na resistência à corrosão, é apresentado no Gráfico 6.40 a relação que existe entre a dureza dos revestimentos e a percentagem de riscos no final do teste de desgaste. Através dos pontos a azul foi possível traçar uma linha de tendência, verificando-se assim que quanto menor a dureza maior será a percentagem de riscos existentes nos substratos e aumentando a dureza a partir dos 200HV, a área riscada será inferior a 10%.

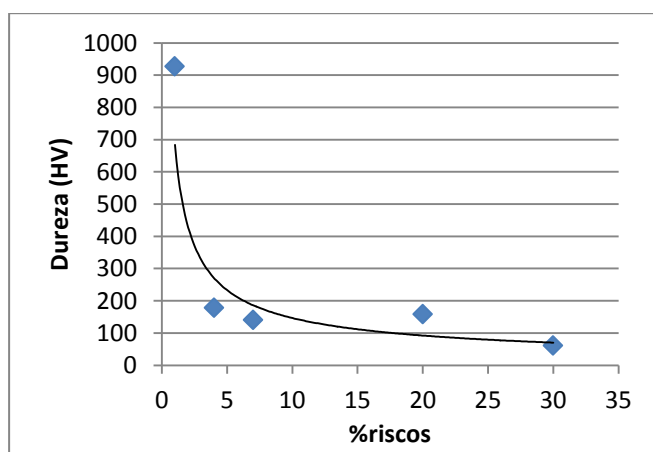


Gráfico 6.40 - Relação da dureza com a % de riscos

6.5. Teste de Corrosão












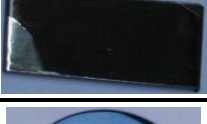




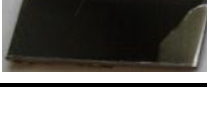
Nos subcapítulos seguintes serão apresentados e discutidos os resultados dos testes de corrosão para os diferentes meios a que os revestimentos foram submetidos.

6.5.1. Teste de Corrosão N°1

Neste primeiro teste, as amostras de latão laminado e aço galvanizado com as condições de deposição n°1 e n°4 dos filmes finos da Tabela 6.7, foram submetidas a soluções de H_2SO_4 , suor artificial, limpa-vidros e exposição solar.

Na Tabela 6.9 são apresentados para os diferentes testes de corrosão o aspecto inicial e final dos substratos, e é feita uma pequena observação quando os revestimentos corroíam.

Tabela 6.9 - Teste de corrosão N°1 (LL-Latão laminado; AG-Aço galvanizado)

Teste de corrosão	Amostra	Aspecto inicial	Aspecto final	Observações
H_2SO_4	E1_LL_1			-
	E8_AG_4			Para o tempo de 1h o filme TiO_2 saiu ficando apenas o filme TiC.
				Para o tempo de 5h o filme de TiC saiu ficando a amostra corroída.
Suor artificial	E1_LL_1			-
	E8_AG_4			-
Limpa Vidros	E7_LL_4			-
	E2_AG_1			-
Sol	E7_LL_4			-
	E2_AG_1			-

Somente a amostra de E8_AG_4, submetida ao teste de H_2SO_4 , é que não efectuou todos os tempos determinados, tendo ficado sem a camada de revestimento de filme TiO_2 (azul) para o tempo de 1h. No tempo seguinte, para 5h, a camada seguinte (camada de filme TiC – preto) também saiu e a amostra ficou corroída.

As restantes amostras aguentaram os testes de corrosão, isto é, conseguiram chegar ao tempo de 5 dias com o revestimento que tinham no início do teste.

Verifica-se a nível gráfico que a luminosidade (Gráfico 6.41) em certas amostras varia ligeiramente. No entanto, a que difere mais é a E8_AG_4 (H_2SO_4), pois essa variação é devida à perda do revestimento e do revestimento intermédio.

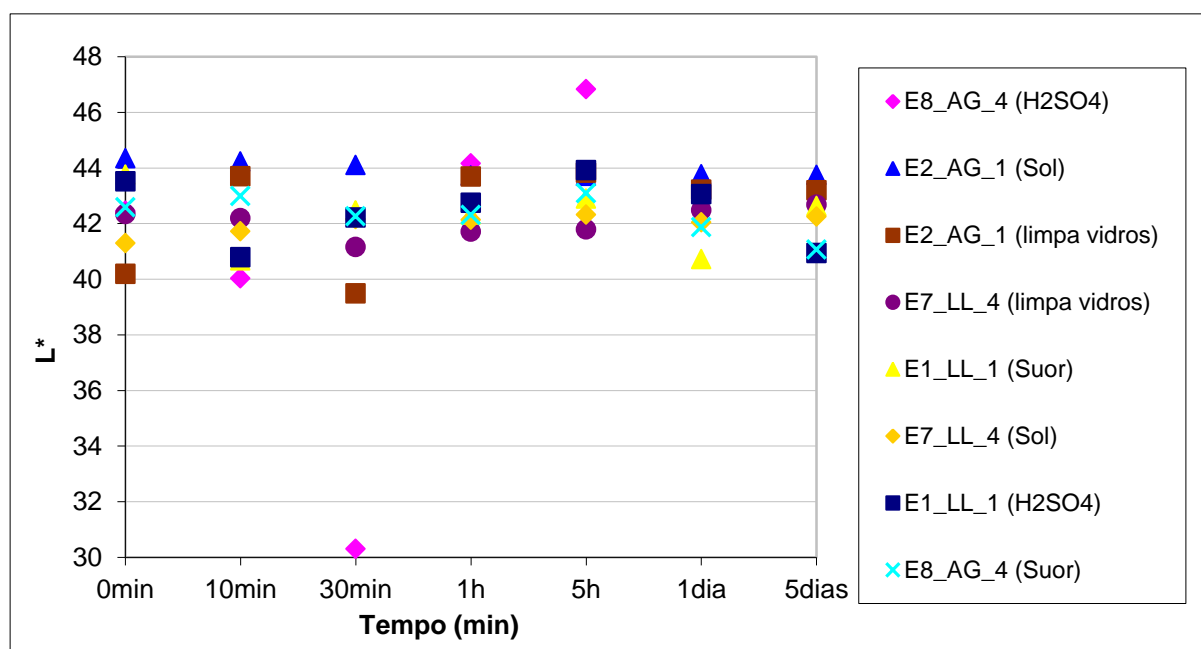


Gráfico 6.41 - Evolução da luminosidade ao longo do tempo do teste de corrosão N°1 (LL-Latão laminado; AG-Aço galvanizado)

Nas outras duas coordenadas do Sistema CIELab, a mesma amostra (E8_AG_4 (H_2SO_4)) volta a variar nos vários tempos do teste de corrosão como se pode ver no Gráfico 6.42. Nas restantes amostras existe alguns desvios de cor mas não são significativos. As setas indicam a direcção da mudança de cor ao longo do teste de desgaste.

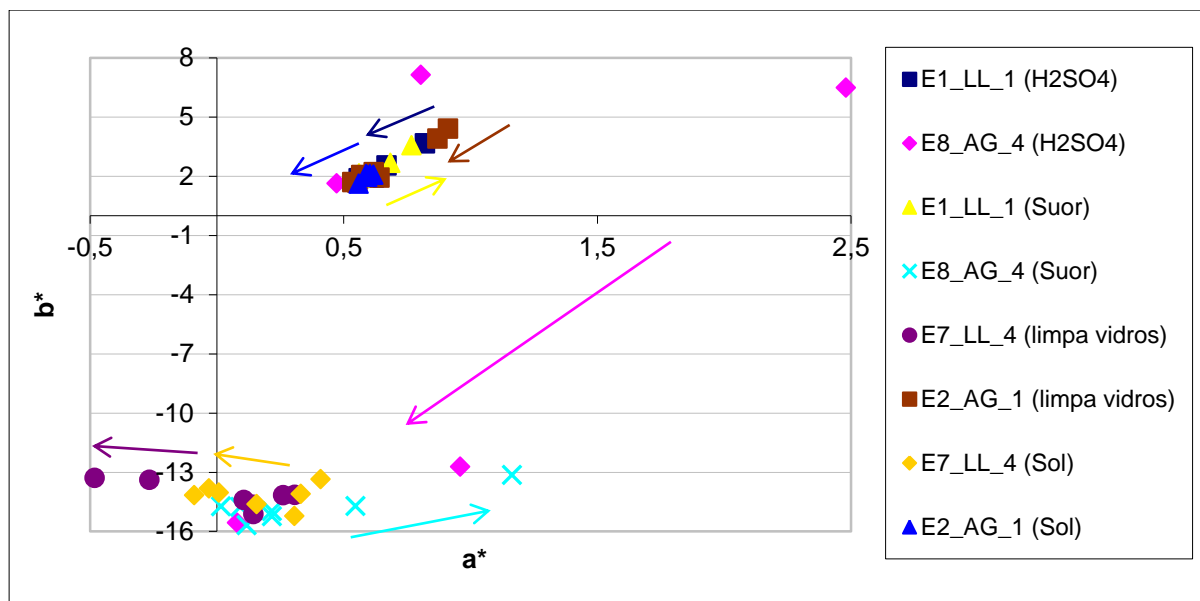


Gráfico 6.42 - Coordenadas de cor a*b* do teste de corrosão N°1 (LL-Latão laminado; AG-Aço galvanizado)

De um modo geral, pode-se dizer que os revestimentos efectuados resistem bastante bem aos testes de corrosão.








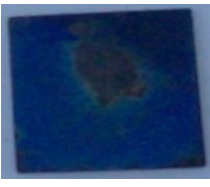




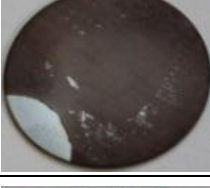




6.5.2. Teste de Corrosão N°2

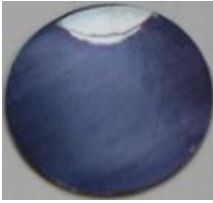
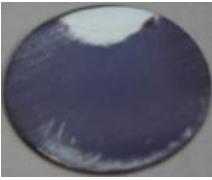
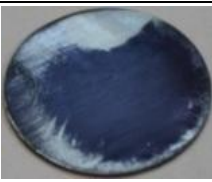


No teste de corrosão N°2 foram testados outro tipo de amostras, sendo submetidas a outros testes de corrosão: detergente, hipoclorito de sódio (NaClO) e champô. Foi repetido o teste de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e suor artificial num metal nobre, isto é, em prata. Os metais nobres caracterizam-se por serem resistentes à corrosão e oxidação.

Na Tabela 6.10 são apresentados para os diferentes testes de corrosão o aspecto inicial e final dos substratos. Nas observações estão indicados os tempos de corrosão para o qual as amostras começaram a apresentar uma superfície corroída ou sem algum filme.

Tabela 6.10 - Teste de corrosão N°2 (Dn°- identificação da amostra_Material base_Cor do filme fino)

Teste de corrosão	Amostra	Aspecto inicial	Aspecto final	Observações
H_2SO_4	D1_Prata Laminada_Púrpura			-
	D7_Prata Laminada_Azul			-

Suor artificial	D2_Prata Laminada_Púrpura			-
	D6_Prata Laminada_Azul			-
Detergente	D3_Prata Laminada_Púrpura			-
	D10_Aço Galvanizado_azul			1 dia
Hipoclorito de Sódio	D4_Prata Laminada_Azul			10min
				30min
	D8_Aço Inox 316L_Castanho			5h
	D11_Aço Galvanizado_Cinzento			30min
Champô	D5_Prata Laminada_Amarelo			30min

	D9_Aço Inox 316L_Cinzeno			10min
				30min
	D12_Aço Galvanizado_Castanho			30min

Quase todas as amostras do teste hipoclorito de sódio e champô começaram a ficar sem filme ou corroeram como no caso da amostra D12. Pelo Gráfico 6.43 é visível que houve pequenas alterações de brilho.

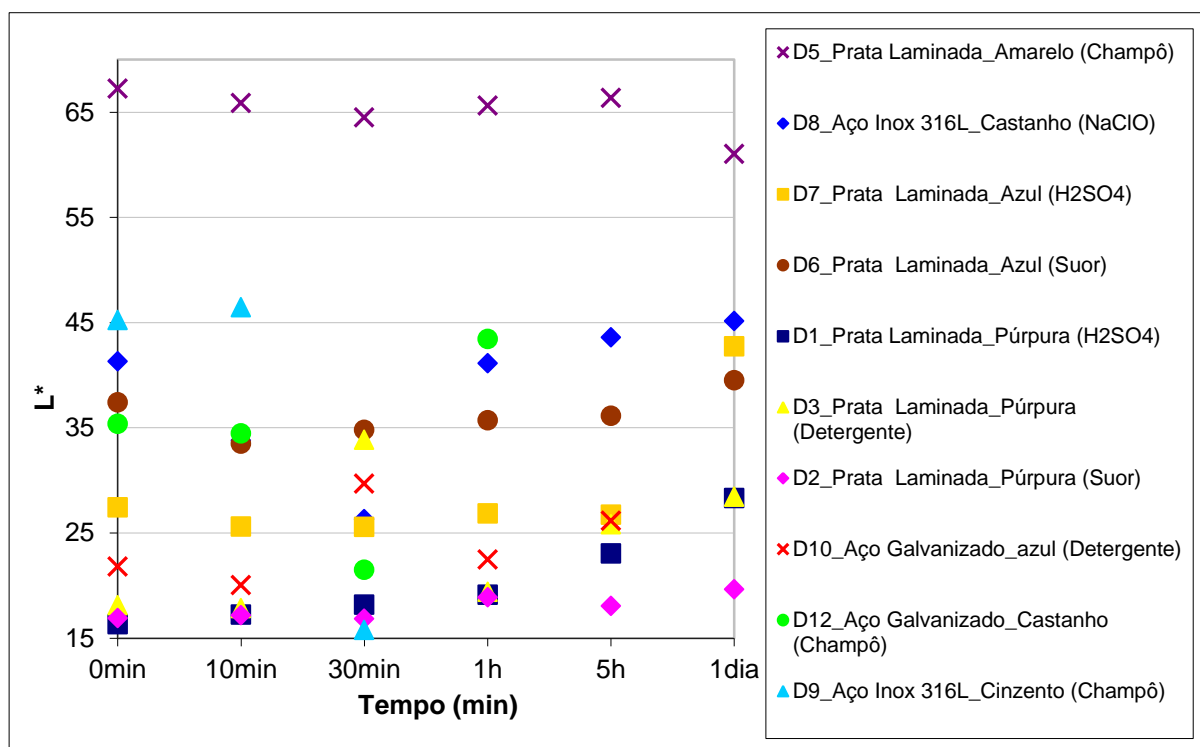


Gráfico 6.43 - Evolução da luminosidade do teste de corrosão N°2 (Dn°- identificação da amostra_Material base_Cor do filme fino)

No Gráfico 6.44 pode-se ver que há alteração de cores significativas ao longo do teste de desgaste. As amostras D1, D3, D7, D9 e D10 são as que apresentam maior variação entre as duas coordenadas de cor. As setas indicam a direcção da mudança de cor ao longo do teste de desgaste.

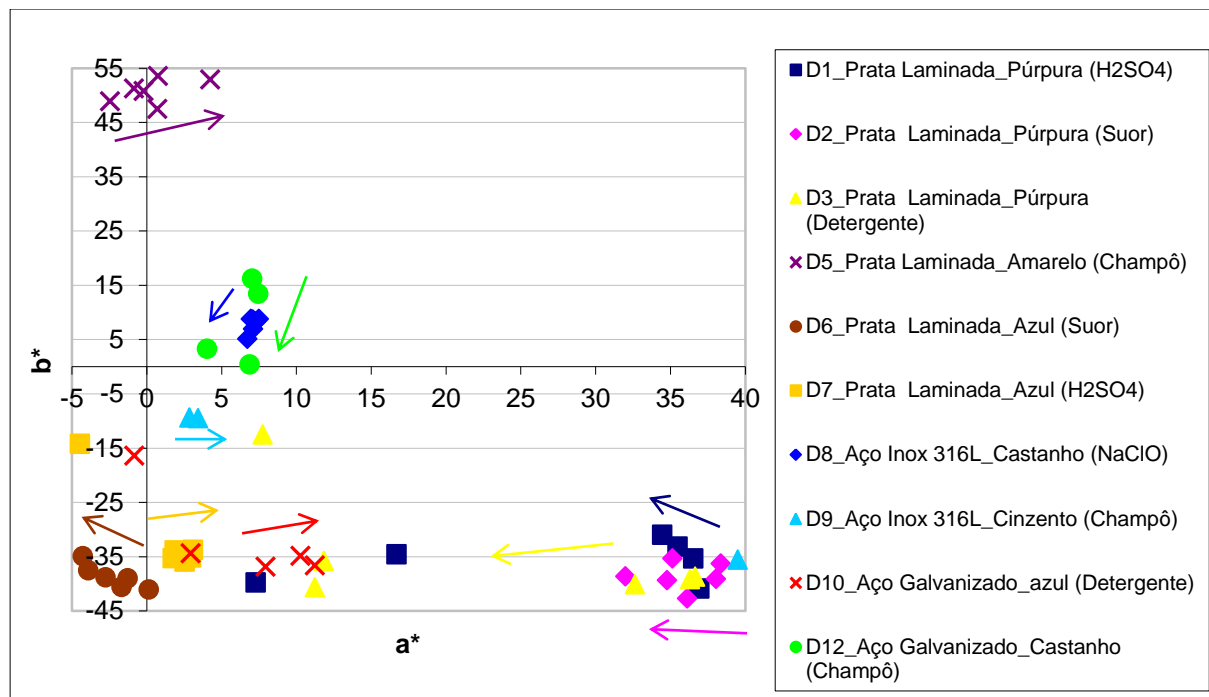


Gráfico 6.44 - Coordenadas de cor a^*b^* do teste de corrosão N°2 (Dn°- identificação da amostra_Material base_Cor do filme fino)

No teste de corrosão parece que os revestimentos resistem a meios como ácido sulfúrico, suor artificial, meio ambiente e limpa-vidros; No entanto, a produtos como detergente, hipoclorito de sódio e champô são bastante agressivos, perdendo as amostras o revestimento ao longo do teste de corrosão.

Como existe zonas nas amostras em que o filme não saiu, pode-se dizer que estes produtos não atacam o filme fino mas sim o material base, corroendo-o. Isto pode ser explicado se o crescimento do filme for colunar (Figura 6.6), isto é, apresenta uma microestrutura entre a zona 1 e a zona de transição da Figura 2.14. Nas restantes amostras a resistência também dependerá do material base.

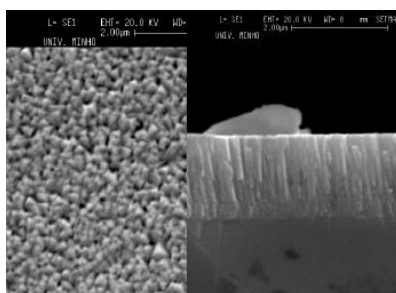


Figura 6.6 - Filme colunar

7. Conclusão

Neste trabalho realizaram-se conjuntos de deposições pela técnica da electrodeposição e pela pulverização catódica em magnetrão com uma fonte de alimentação de corrente contínua.

Com as electrodeposições, houve um aumento da microdureza praticamente em todas as amostras, sendo que no caso da prata laminada o efeito ainda é mais visível. Com a electrodeposição as amostras apresentavam uma percentagem de área riscada de 10 a 40%, sendo que existiram ligeiras alterações de cor e brilho em todas as amostras em cada tempo do teste de desgaste.

Os revestimentos de TiO_x foram efectuados nas amostras anteriormente electrodepositadas. Nesta série de filmes é visível que a resistência ao desgaste é maior que nos revestimentos apenas electrodepositados. Essa diferença foi bastante significativa para o tempo de deposição de 15 minutos.

A dureza do material base tem influência sobre a resistência dos revestimentos de TiO_x . Em latão os riscos variam entre os 2 e os 12% e na prata fundida os riscos variam entre os 8 e os 22%. Na série de filmes efectuados, os revestimentos intermédios parecem ter uma pequena ou nenhuma influência em termos de resistência ao desgaste.

Existe uma pequena mudança da cor, derivada aos riscos provocados pelo teste de desgaste que deformam o material, trazendo à evidência o revestimento intermédio ou o material base.

Nos filmes produzidos nas amostras de aço verificou-se que existe uma elevada resistência ao desgaste, pois a percentagem de área riscada foi inferior a 1%. Daqui chega-se à conclusão que a dureza do material base é importante. Resultado dessa resistência, também não existem alterações significativas das coordenadas cromáticas.

Os filmes pretos obtidos pela deposição de TiC foram realizados em amostras de latão laminado e aço galvanizado. Também foi testada a possibilidade de depositar um filme de TiO_2 sobre o de TiC . Apenar de não ser alvo de estudo, conseguiu-se obter filmes com boa adesão.

A espessura dos filmes foi determinada pela microscopia electrónica de varrimento (SEM), sendo apenas efectuada nas amostras de latão laminado. Em todas as amostras, as condições de deposição da pré-camada Ti e a camada de TiC foram iguais, apenas variando as condições da camada TiO_2 . Não foi possível determinar a espessura do filme de TiO_2 por a espessura do filme ser demasiado fina ou este ser removido no polimento depois da montagem das amostras. A espessura da pré-camada é de

aproximadamente 180nm e da camada de TiC é de aproximadamente 1 μ m. Devido ao polimento não foi possível identificar o tipo de crescimento do filme.

Os riscos existentes nos substratos de latão laminado e aço galvanizado revestido são inferiores a 7%. No entanto, o aço galvanizado revelou menor percentagem de área riscada em relação ao latão laminado, contrariando um pouco o que foi dito anteriormente, isto é, que quanto maior for a microdureza menor será a percentagem de área riscada.

Nesta série de filmes também existiram pequenas alterações de cor e de luminosidade para os diferentes tempos do teste de desgaste.

As amostras de prata laminada electrodepositadas com cobre e níquel foram depositadas com filmes de TiO₂. No final do teste de desgaste a percentagem de área riscada era inferior a 4%. No entanto, existiram grandes alterações de cor e luminosidade.

No teste de corrosão os revestimentos resistiram a meios como ácido sulfúrico, suor artificial, meio ambiente e limpa-vidros. No entanto, não resistem a produtos como detergente, hipoclorito de sódio e champô.

Como existem zonas das amostras com revestimento e outras sem revestimento chega-se à conclusão que estes produtos atacaram o material base, corroendo-o.

As grandes conclusões tiradas deste trabalho são que existe influência da dureza do material base pois materiais duros apresentam menor % de riscos (Gráfico 6.40). Neste gráfico pode-se ver que partir do 200HV a % de área riscada é inferior a 10%. Esse aumento de dureza pode ser conseguido com revestimentos intermédios ou mesmo aplicar um tratamento térmico aos materiais base.

Outra conclusão tirada é a influência da espessura do revestimento e do revestimento intermédio. A utilização de revestimentos intermédios e o aumento da espessura dos filmes TiO₂, traduz-se num aumento da resistência ao desgaste.

Existe ainda a possibilidade de obter revestimentos PVD praticamente sem nenhum risco e de obter duplos revestimentos com boa adesão, tal como aconteceu nos filmes pretos.

A nível da corrosão existe a influência da estrutura colunar dos revestimentos. Em filmes com estrutura colunar, a solução infiltra-se por entre as colunas atacando o material base podendo ou não corroê-lo. A solução passa por produzir filmes com estruturas mais densas, isto é, não colunares. Isto significa dizer que em princípio os filmes produzidos encontram-se entre a zona 1 e a zona T da Figura 2.14, sendo que a solução passaria por produzir filmes com microestrutura na zona 2 e na zona 3. Para tal é preciso aumentar a relação entre T/T_m.

As alterações da luminosidade e na cor, são devidas a alguns riscos que deformam plasticamente o material base e o revestimento, fazendo com que o revestimento se solte e trazendo à evidência o material base ou o revestimento intermédio.

7.1. Sugestões de trabalho no futuro

Devido a acontecimentos imprevistos não foi possível efectuar outros testes que poderiam ajudar a validar ainda mais o trabalho até aqui desenvolvido.

Nos filmes finos deveriam ser realizados ensaios de nanodureza e não de microdureza, de forma a verificar a dureza do filme sem influência do material base, bem como saber a composição dos substratos.

Em termos de propriedades mecânicas, deviam-se determinar as tensões residuais e o módulo de elasticidade dos filmes.

Por fim, seria útil fazer uma análise da microestrutura recorrendo à microscopia electrónica de varrimento (SEM) e difracção de raios-X (XRD) e produzir revestimentos com estrutura mais densa.

Referências

- [1] J. Chappé, F. Vaz, L. Cunha, C. Moura, M. Marco de Lucas, L. Imhoff, S. Bourgeois e J. F. Pierson, *Development of dark Ti(C,O,N) coatings prepared by reactive sputtering*, Elsevier, 2008.
- [2] B. Navinsek, P. Panjan e I. Milosev, *PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes*, Elsevier, 1999.
- [3] P. Cerqueira, "Preparação e caracterização de filmes finos coloridos de TiN_xO_y," Universidade do Minho: Departamento de Física, 2002.
- [4] P. M. C. B. Fernandes de Carvalho, "Development of new decorative coatings based on zirconium oxynitrides," Universidade do Minho; Braga, 2008.
- [5] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, 2^a ed., Elsevier, 2010.
- [6] R. Franchy, "Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxynitride films on metal and metal alloy surfaces," *Surface Science Reports*, vol. 38, 2000.
- [7] R. Constantin e B. Miremad, "Performance of hard coatings, made by balanced and unbalanced magnetron sputtering, for decorative applications," *Surface and Coatings Technology*, Vols. 120-121, November 1999.
- [8] R. F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings - Science, Technology and Applications*, 2^a ed., Noyes Publications, 1994.
- [9] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, Westwood, New Jersey: Noyes Publications, 1998.
- [10] K. S. Sree Harsha, *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*, Elsevier, 2006.
- [11] D. L. Smith, *Thin-Film Deposition: Principles And Practice*, McGraw-Hill, 1995.
- [12] W. Kiyotaka, M. Kitabatake e H. Adachi, *Thin film materials technology: Sputtering of compound materials*, William Andrew Publishing/Noyes, 2004.
- [13] C. A. Neugebauer, *Handbook of Thin Film Technology*, L. I. Maissel e R. Glang, Edits., McGraw-Hill, 1970.
- [14] L. R. Moretto, "Avaliação eletroquímica da resistência à corrosão de amostra de latão C360 recoberta com filmes de inconel 600, Cr/Ni E TiN_x via triodo-magnetrom-sputtering," Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina, 2004.

- [15] A. Takimi e T. Falcade, "Filmes finos: Métodos de deposição," http://www.ufrgs.br/lapec/cariboost_files/cvd_20pvd_20dlc.pdf. [Acedido em Novembro 2010].
- [16] A. T. d. C. Lima, "Efeitos de Spin e Correlação em Transporte Nanoscópico," Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.
- [17] A. W. Arin, "Influência de Filmes de INCONEL 600, Depositados por Triodo Magnetron Sputtering, na Resistência à Corrosão de Substratos de Latão C360," Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina, 2006.
- [18] C. M. S. Tasayco, "Propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas de filmes de TiB₂ e Ti-B-N depositados por erosão catódica," Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.
- [19] K. Holmberg e A. Matthews, COATINGS TRIBOLOGY: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering, 2^a ed., Vol. Tribology and interface engineering series - N°56, Elsevier, 2009.
- [20] A. M. C. Moutinho, M. E. S. Fronteira e Silva e M. Á. C. M. Isidoro da Cunha, Tecnologia de Vácuo, 1^a ed., Universidade de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia, 1980.
- [21] "Rigaku Mechatronics Co.,Lda," <http://en.rigaku-mechatronics.com/case/sputtering-systems.html>. [Acedido em Dezembro 2010].
- [22] F. Vaz, "Apontamentos da Unidade Curricular de Complementos de Física," Universidade do Minho, Guimarães, 2009/2010.
- [23] C. J. Tavares, "Caracterização estrutural e mecânica de multicamadas de TiN/ZrN depositadas por PVD," Universidade do Minho, 1997.
- [24] L. A. C. Gachineiro da Cunha, "Estudo dos mecanismos de degradação em revestimentos PVD baseados em nitretos metálicos no processamento de materiais plásticos," Universidade do Minho, Braga, 2000.
- [25] C. M. F. Carneiro, "Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Finos Transparentes e Translúcidos para Aplicações em Joalheria," Universidade do Minho, Guimarães, 2010.
- [26] E. M. F. Ribeiro, "Preparação de revestimentos sobre superfícies tridimensionais," Universidade do Minho, Guimarães, Dezembro de 2003.
- [27] "D2 In-Line Solutions, LLC," <http://www.d2inlinesolutions.com/technology/sputtering.html>. [Acedido em Janeiro 2011].
- [28] A. A. Tracton, Coatings Technology Handbook, 3^a ed., Taylor & Francis Group, 2006.

- [29] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, 1991.
- [30] K. Seshan, Handbook of Thin Film Deposition: Processes and Techniques, 2^a ed., Noyes Publications, 2002.
- [31] A. J. Bard e L. R. Faulkner, Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2^a ed., New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [32] V. M. B. Nunes, "ELECTROQUÍMICA E CORROSÃO," 2003.
<http://ccmm.fc.ul.pt/vnunes/ensino/electrolise.pdf>. [Acedido em Fevereiro 2011].
- [33] "R&S Electroplating,"
<http://www.rschrome.co.uk/whatis.html>. [Acedido em Janeiro 2011].
- [34] M. Sales dos Santos, H. T. Yamanaka e C. E. M. Pacheco, "Bijutarias," São Paulo: CETESB, 2005.
- [35] A. T. P. Spinola, "Desenvolvimento de Metodologia para Identificação de Oportunidades de Inovação Tecnológica em Tratamento de Superfícies de Jóias Folheadas," Universidade Federal de São Carlos, 2006.
- [36] F. Cardarelli, Materials handbook: a concise desktop reference, 2^a ed., Springer, 2005.
- [37] W. Martienssen e H. Warlimont, Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, Springer, 2005.
- [38] M. d. F. G. d. C. Andrade, "Análise da morfologia e da resistência ao desgaste de revestimentos TiAlSiN efectuados por PVD," Universidade do Porto: Faculdade de Engenharia, Julho de 2008.
- [39] H. Veloso e L. Almeida, Educação Visual e Tecnológica, 5^o/6^o ano, 1^a ed., Porto Editora, 2010.
- [40] F. Cubal, "Utilização dos Sistemas Multimédia-Subunidade 1: Imagem,"
<http://armazemresumostk.webcindario.com/12ano/aplicacoesinformaticasb/subunidadeimagemfranciscocubalnumero11-12%C2%BAA.pdf>.
- [41] M. Bicchierini, A. Davalli, R. Sacchetti e S. Paganelli, "Colorimetric analysis of silicone cosmetic prostheses for upper-limb amputees," *Journal of Rehabilitation Research & Development*, vol. 42, Setembro/Outubro 2005.
- [42] C. B. Mello, "Deposição de filmes finos baseada em implantação iónica por imersão em plasma com descarga luminescente e magnetron sputtering," Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, Março de 2011.

- [43] A. F. Feil, "Deposição e caracterização de filmes finos de TiO_x formados por DC Magnetron Sputtering reativo: transição estrutural," Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- [44] J. M. V. B. d. S. Silva, J. C. Sá e N. K. d. A. M. Galvão, "Uma nova metodologia para o cálculo de dureza Vickers," em *II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica*, Paraíba, 2007.
- [45] "Dureza Vickers,"
<http://pt.scribd.com/doc/3969882/Aula-13-Dureza-Vickers>. [Acedido em Outubro 2010].
- [46] L. S. Gâmbaro, "Proposta de Otimização de Processos de Fabricação de Peças Cilíndricas por Meio da Têmpera por Retificação," Universidade Metodista de Piracicaba: Faculdade de Engenharia Arquitetura e Urbanismo, Santa Bárbara D'Oeste, 2006.
- [47] Ó. S. N. Carvalho, "Análise de propriedades físicas de ligas à base de ouro quando sujeitas a ambientes corrosivos," Universidade do Minho, Braga, 2007.
- [48] "Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto,"
<http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0304/Hipoclorito%20de%20Na/concentracoes.htm>. [Acedido em Maio 2011].
- [49] A. J. d. S. C. Monteiro, "Revestimentos multicamada PVD com comportamento electrocrómico," Universidade do Minho, Guimarães, Setembro de 2004.
- [50] I. Doi, "Capítulo 12: Deposição de Filmes Finos por PVD – Pt I,"
<http://www.slidefinder.net/p/pvd/31036944>. [Acedido em Novembro 2010].
- [51] P. J. Tatsch, "Deposição de Filmes Finos,"
<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>. [Acedido em Novembro 2010].
- [52] C. Schmitz, "Comportamento Tribológico de Filmes Duros depositados por PAPVD em substrato de metal duro," Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Brasil, Junho de 2006.
- [53] F. L. S. Junior, "Crescimento e Morfologia de Filmes Ultrafinos de Cobalto no Sistema CoO/Co/CoxSi_y/Si(111)," Universidade Federal do Rio de Janeiro, Março de 2005.
- [54] "R.D. Mathis Company,"
<http://evaporationsources.com/>. [Acedido em Dezembro 2010].
- [55] W. R. Fahrner, *Nanotechnology and Nanoelectronics: Materials, Devices, Measurement Techniques*, Springer, 2005.

- [56] "College of Engineering da University of Texas at El Paso,"
<http://wwwold.ece.utep.edu/research/webedl/cdte/Fabrication/index.htm>. [Acedido em
Dezembro 2010].

Anexo A – Tabela *Vickers*

Load 15gf											Load 50gf										
d	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	d	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
1											1										
2	6954.	6307.	5747.	5258.	4829.	4451.	4115.	3816.	3548.	3307.	2										
3	3091.	2894.	2716.	2554.	2406.	2271.	2146.	2032.	1926.	1829.	3										
4	1738.	1655.	1577.	1504.	1437.	1374.	1315.	1259.	1207.	1159.	4	5795.	5516.	5256.	5015.	4789.	4579.	4382.	4197.	4024.	3862.
5	1113.	1069.	1029.	990.2	953.9	919.5	887.0	856.1	826.9	799.1	5	3709.	3565.	3429.	3301.	3180.	3065.	2957.	2854.	2756.	2664.
6	772.7	747.5	723.6	700.8	679.1	658.4	638.6	619.6	601.6	584.2	6	2576.	2492.	2412.	2336.	2264.	2195.	2129.	2065.	2005.	1947.
7	567.7	551.8	536.6	522.0	508.0	494.5	481.6	469.2	457.2	445.7	7	1892.	1839.	1789.	1740.	1693.	1648.	1605.	1564.	1524.	1486.
8	434.6	424.0	413.7	403.8	394.2	385.0	376.1	367.5	359.2	351.2	8	1449.	1413.	1379.	1346.	1314.	1283.	1254.	1225.	1197.	1171.
9	343.4	335.9	328.6	321.6	314.8	308.2	301.8	295.6	289.6	283.8	9	1145.	1120.	1095.	1072.	1049.	1027.	1006.	985.4	965.4	946.0
10	278.2	272.7	267.4	262.2	257.2	252.3	247.6	243.0	238.5	234.1	10	927.2	908.9	891.2	874.0	857.2	841.0	825.2	809.9	794.9	780.4
11	229.9	225.8	221.7	217.8	214.0	210.3	206.7	203.2	199.8	196.4	11	766.3	752.5	739.2	726.1	713.5	701.1	689.1	677.3	665.9	654.8
12	193.2	190.0	186.9	183.9	180.9	178.0	175.2	172.5	169.8	167.2	12	643.9	633.3	623.0	612.9	603.0	593.4	584.0	574.9	565.9	557.2
13	164.6	162.1	159.6	157.3	154.9	152.6	150.4	148.2	146.1	144.0	13	548.6	540.3	532.1	524.2	516.4	508.8	501.3	494.0	486.9	479.9
14	141.9	139.9	137.9	136.0	134.1	132.3	130.5	128.7	127.0	125.3	14	473.1	466.4	459.8	453.4	447.1	441.0	435.0	429.1	423.3	417.6
15	123.6	122.0	120.4	118.8	117.3	115.8	114.3	112.8	111.4	110.0	15	412.1	406.6	401.3	396.1	391.0	385.9	381.0	376.2	371.4	366.8
16	108.7	107.3	106.0	104.7	103.4	102.2	100.9	99.74	98.55	97.39	16	362.2	357.7	353.3	349.0	344.7	340.6	336.5	332.5	328.5	324.6
17	96.25	95.13	94.02	92.94	91.87	90.83	89.80	88.79	87.79	86.81	17	320.8	317.1	313.4	309.8	306.2	302.8	299.3	296.0	292.6	289.4
18	85.85	84.91	83.98	83.06	82.16	81.27	80.40	79.54	78.70	77.87	18	286.2	283.0	279.9	276.9	273.9	270.9	268.0	265.1	262.3	259.6
19	77.05	76.25	75.46	74.68	73.91	73.15	72.41	71.67	70.95	70.24	19	256.8	254.2	251.5	248.9	246.4	243.8	241.4	238.9	236.5	234.1
20	69.54	68.85	68.17	67.50	66.84	66.19	65.55	64.92	64.29	63.68	20	231.8	229.5	227.2	225.0	222.8	220.6	218.5	216.4	214.3	212.3
21	63.07	62.48	61.89	61.31	60.74	60.18	59.62	59.07	58.53	58.00	21	210.2	208.3	206.3	204.4	202.5	200.6	198.7	196.9	195.1	193.3
22	57.47	56.95	56.44	55.94	55.44	54.95	54.46	53.98	53.51	53.04	22	191.6	189.8	188.1	186.5	184.8	183.2	181.5	179.9	178.4	176.8
23	52.58	52.13	51.68	51.24	50.80	50.37	49.94	49.52	49.11	48.70	23	175.3	173.8	172.3	170.8	169.3	167.9	166.5	165.1	163.7	162.3
24	48.29	47.89	47.50	47.11	46.72	46.34	45.96	45.59	45.23	44.86	24	161.0	159.6	158.3	157.0	155.7	154.5	153.2	152.0	150.8	149.5
25	44.51	44.15	43.80	43.46	43.11	42.78	42.44	42.11	41.79	41.47	25	148.4	147.2	146.0	144.9	143.7	142.6	141.5	140.4	139.3	138.2
26	41.15	40.83	40.52	40.21	39.91	39.61	39.31	39.02	38.73	38.44	26	137.2	136.1	135.1	134.0	133.0	132.0	131.0	130.1	129.1	128.1
27	38.16	37.88	37.60	37.32	37.05	36.78	36.52	36.25	35.99	35.73	27	127.2	126.3	125.3	124.4	123.5	122.6	121.7	120.8	120.0	119.1
28	35.48	35.23	34.98	34.73	34.49	34.25	34.01	33.77	33.54	33.30	28	118.3	117.4	116.6	115.8	115.0	114.2	113.4	112.6	111.8	111.0
29	33.07	32.85	32.62	32.40	32.18	31.96	31.75	31.53	31.32	31.11	29	110.2	109.5	108.7	108.0	107.3	106.5	105.8	105.1	104.4	103.7
30	30.91	30.70	30.50	30.30	30.10	29.90	29.71	29.51	29.32	29.13	30	103.0	102.3	101.7	101.0	100.3	99.67	99.02	98.38	97.74	97.11
31	28.94	28.76	28.57	28.39	28.21	28.03	27.86	27.68	27.51	27.33	31	96.48	95.86	95.25	94.64	94.04	93.44	92.85	92.27	91.69	91.12
32	27.16	27.00	26.83	26.66	26.50	26.33	26.17	26.01	25.86	25.70	32	90.55	89.98	89.43	88.87	88.32	87.78	87.24	86.71	86.18	85.66
33	25.54	25.39	25.24	25.08	24.93	24.79	24.64	24.49	24.35	24.20	33	85.14	84.63	84.12	83.62	83.12	82.62	82.13	81.64	81.16	80.68
34	24.06	23.92	23.78	23.64	23.51	23.37	23.23	23.10	22.97	22.84	34	80.21	79.74	79.27	78.81	78.35	77.90	77.45	77.00	76.56	76.12
35	22.71	22.58	22.45	22.32	22.20	22.07	21.95	21.83	21.70	21.58	35	75.69	75.26	74.83	74.41	73.99	73.57	73.16	72.75	72.34	71.94
36	21.46	21.34	21.23	21.11	20.99	20.88	20.77	20.65	20.54	20.43	36	71.54	71.15	70.75	70.37	69.98	69.60	69.22	68.84	68.47	68.10
37	20.32	20.21	20.10	19.99	19.89	19.78	19.68	19.57	19.47	19.36	37	67.73	67.36	67.00	66.64	66.29	65.93	65.58	65.24	64.89	64.55
38	19.26	19.16	19.06	18.96	18.86	18.77	18.67	18.57	18.48	18.38	38	64.21	63.87	63.54	63.21	62.88	62.55	62.23	61.91	61.59	61.27
39	18.29	18.19	18.10	18.01	17.92	17.83	17.74	17.65	17.56	17.47	39	60.96	60.65	60.34	60.03	59.73	59.43	59.13	58.83	58.53	58.24
40	17.38	17.30	17.21	17.13	17.04	16.96	16.87	16.79	16.71	16.63	40	57.95	57.66	57.37	57.09	56.81	56.53	56.25	55.97	55.70	55.43
41	16.55	16.47	16.39	16.31	16.23	16.15	16.07	16.00	15.92	15.84	41	55.16	54.89	54.62	54.36	54.10	53.84	53.58	53.32	53.07	52.81
42	15.77	15.69	15.62	15.55	15.47	15.40	15.33	15.26	15.18	15.11	42	52.56	52.31	52.07	51.82	51.58	51.33	51.09	50.85	50.62	50.38
43	15.04	14.97	14.90	14.84	14.77	14.70	14.63	14.57	14.50	14.43	43	50.15	49.91	49.68	49.45	49.23	49.00	48.78	48.55	48.33	48.11
44	14.37	14.30	14.24	14.17	14.11	14.05	13.98	13.92	13.86	13.80	44	47.89	47.68	47.46	47.25	47.03	46.82	46.61	46.40	46.20	45.99
45	13.74	13.68	13.62	13.55	13.50	13.44	13.38	13.32	13.26	13.20	45	45.79	45.58	45.38	45.18	44.98	44.79	44.59	44.40	44.20	44.01
46	13.15	13.09	13.03	12.98	12.92	12.86	12.81	12.75	12.70	12.65	46	43.82	43.63	43.44	43.25	43.07	42.88	42.70	42.51	42.33	42.15
47	12.59	12.54	12.49	12.43	12.38	12.33	12.28	12.23	12.17	12.12	47	41.97	41.80	41.62	41.44	41.27	41.09	40.92	40.75	40.58	40.41
48	12.07	12.02	11.97	11.92	11.87	11.83	11.78	11.73	11.68	11.63	48	40.24	40.08	39.91	39.74	39.58	39.42	39.26	39.09	38.93	38.78
49	11.59	11.54	11.49	11.44	11.40	11.35	11.31	11.26	11.22	11.17	49	38.62	38.46	38.30	38.15	37.99	37.84	37.69	37.54	37.39	37.24
50	11.13	11.08	11.04	10.99	10.95	10.91	10.86	10.82	10.78	10.74	50	37.09	36.94	36.79	36.65	36.50	36.36	36.21	36.07	35.93	35.79
51	10.69	10.65	10.61	10.57	10.53	10.49	10.45	10.41	10.37	10.33	51	35.65	35.51	35.37	35.23	35.10	34.96	34.82	34.69	34.56	34.42
52	10.29	10.25	10.21	10.17	10.13	10.09	10.05	10.02	9.978	9.940	52	34.29	34.16	34.03	33.90	33.77	33.64	33.51	33.39	33.26	33.13
53	9.902	9.865	9.828	9.791	9.755	9.718	9.682	9.646	9.610	9.575	53	33.01	32.88	32.76	32.64	32.52	32.39	32.27	32.15	32.03	31.92
54	9.539	9.504	9.469	9.434	9.399	9.365	9.331	9.297	9.263	9.229	54	31.80	31.68	31.56	31.45	31.33	31.22	31.10	30.99	30.88	30.76
55	9.195	9.162	9.129	9.096	9.063	9.030	8.998	8.966	8.934	8.902	55	30.65	30.54	30.43	30.32	30.21	30.10	29.99	29.89	29.78	29.67

Figura A. 1 - Tabela da Microdureza Vickers para a carga de 15gf e 50gf

Load 100gf											Load 100gf										
d	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	d	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
1											56	59.13	58.92	58.71	58.50	58.30	58.09	57.89	57.68	57.48	57.28
2											57	57.08	56.88	56.68	56.48	56.28	56.09	55.89	55.70	55.51	55.32
3											58	55.12	54.94	54.75	54.56	54.37	54.19	54.00	53.82	53.64	53.45
4						9579.	9158.	8764.	8395.	8049.	59	53.27	53.09	52.91	52.73	52.56	52.38	52.20	52.03	51.86	51.68
5	7418.	7130.	6858.	6602.	6359.	6130.	5913.	5708.	5512.	5327.	60	51.51	51.34	51.17	51.00	50.83	50.66	50.50	50.33	50.16	50.00
6	5151.	4984.	4824.	4672.	4527.	4389.	4257.	4131.	4010.	3895.	61	49.84	49.67	49.51	49.35	49.19	49.03	48.87	48.71	48.55	48.40
7	3784.	3679.	3577.	3480.	3386.	3297.	3211.	3128.	3048.	2971.	62	48.24	48.09	47.93	47.78	47.62	47.47	47.32	47.17	47.02	46.87
8	2897.	2826.	2758.	2692.	2628.	2567.	2507.	2450.	2395.	2341.	63	46.72	46.57	46.43	46.28	46.13	45.99	45.84	45.70	45.56	45.42
9	2289.	2239.	2191.	2144.	2099.	2055.	2012.	1971.	1931.	1892.	64	45.27	45.13	44.99	44.85	44.71	44.57	44.44	44.30	44.16	44.03
10	1854.	1818.	1782.	1748.	1714.	1682.	1650.	1620.	1590.	1561.	65	43.89	43.76	43.62	43.49	43.36	43.22	43.09	42.96	42.83	42.70
11	1533.	1505.	1478.	1452.	1427.	1402.	1378.	1355.	1332.	1310.	66	42.57	42.44	42.31	42.19	42.06	41.93	41.81	41.68	41.56	41.43
12	1288.	1267.	1246.	1226.	1206.	1187.	1168.	1150.	1132.	1114.	67	41.31	41.19	41.06	40.94	40.82	40.70	40.58	40.46	40.34	40.22
13	1097.	1081.	1064.	1048.	1033.	1018.	1003.	988.0	973.7	959.8	68	40.10	39.99	39.87	39.75	39.64	39.52	39.41	39.29	39.18	39.06
14	946.1	932.7	919.7	906.8	894.3	882.0	870.0	858.2	846.6	835.3	69	38.95	38.84	38.72	38.61	38.50	38.39	38.28	38.17	38.06	37.95
15	824.2	813.3	802.6	792.2	781.9	771.9	762.0	752.3	742.8	733.5	70	37.84	37.74	37.63	37.52	37.42	37.31	37.20	37.10	36.99	36.89
16	724.4	715.4	706.6	698.0	689.5	681.1	673.0	664.9	657.0	649.3	71	36.79	36.68	36.58	36.48	36.38	36.27	36.17	36.07	35.97	35.87
17	641.7	634.2	626.8	619.6	612.5	605.5	598.7	591.9	585.3	578.8	72	35.77	35.67	35.57	35.48	35.38	35.28	35.18	35.09	34.99	34.89
18	572.3	566.0	559.8	553.7	547.7	541.8	536.0	530.3	524.7	519.1	73	34.80	34.70	34.61	34.51	34.42	34.33	34.23	34.14	34.05	33.96
19	513.7	508.3	503.0	497.8	492.7	487.7	482.7	477.8	473.0	468.3	74	33.86	33.77	33.68	33.59	33.50	33.41	33.32	33.23	33.14	33.06
20	463.6	459.0	454.5	450.0	445.6	441.3	437.0	432.8	428.6	424.5	75	32.97	32.88	32.79	32.70	32.62	32.53	32.45	32.36	32.27	32.19
21	420.5	416.5	412.6	408.7	404.9	401.2	397.5	393.8	390.2	386.6	76	32.11	32.02	31.94	31.85	31.77	31.69	31.60	31.52	31.44	31.36
22	383.1	379.7	376.3	372.9	369.6	366.3	363.1	359.9	356.7	353.6	77	31.28	31.20	31.11	31.03	30.95	30.87	30.79	30.72	30.64	30.56
23	350.5	347.5	344.5	341.6	338.7	335.8	333.0	330.1	327.4	324.6	78	30.48	30.40	30.32	30.25	30.17	30.09	30.02	29.94	29.86	29.79
24	321.9	319.3	316.6	314.0	311.5	308.9	306.4	304.0	301.5	299.1	79	29.71	29.64	29.56	29.49	29.41	29.34	29.27	29.19	29.12	29.05
25	296.7	294.3	292.0	289.7	287.4	285.2	283.0	280.8	278.6	276.4	80	28.97	28.90	28.83	28.76	28.69	28.62	28.55	28.47	28.40	28.33
26	274.3	272.2	270.1	268.1	266.1	264.1	262.1	258.2	256.3	254.4	81	28.26	28.19	28.12	28.06	27.99	27.92	27.85	27.78	27.71	27.65
27	254.4	252.5	250.6	248.8	247.0	245.2	243.4	241.7	239.9	238.2	82	27.58	27.51	27.44	27.38	27.31	27.25	27.18	27.12	27.05	26.98
28	236.5	234.9	233.2	231.5	229.9	228.3	226.7	225.1	223.6	222.0	83	26.92	26.85	26.79	26.72	26.66	26.60	26.53	26.47	26.41	26.34
29	220.5	219.0	217.5	216.0	214.5	213.1	211.7	210.2	208.8	207.4	84	26.28	26.22	26.16	26.09	26.03	25.97	25.91	25.85	25.79	25.73
30	206.0	204.7	203.3	202.0	200.7	199.3	198.0	196.8	195.5	194.2	85	25.67	25.61	25.55	25.49	25.43	25.37	25.31	25.25	25.19	25.13
31	193.0	191.7	190.5	189.3	188.1	186.9	185.7	184.5	183.4	182.2	86	25.07	25.01	24.96	24.90	24.84	24.78	24.73	24.67	24.61	24.56
32	181.1	180.0	178.9	177.7	176.6	175.6	174.5	173.4	172.4	171.3	87	24.50	24.44	24.39	24.33	24.28	24.22	24.17	24.11	24.06	24.00
33	170.3	169.3	168.2	167.2	166.2	165.2	164.3	163.3	162.3	161.4	88	23.95	23.89	23.84	23.78	23.73	23.68	23.62	23.57	23.52	23.46
34	160.4	159.5	158.5	157.6	156.7	155.8	154.9	154.0	153.1	152.2	89	23.41	23.36	23.31	23.25	23.20	23.15	23.10	23.05	23.00	22.94
35	151.4	150.5	149.7	148.8	148.0	147.1	146.3	145.5	144.7	143.9	90	22.89	22.84	22.79	22.74	22.69	22.64	22.59	22.54	22.49	22.44
36	143.1	142.3	141.5	140.7	140.0	139.2	138.4	137.7	136.9	136.2	91	22.39	22.34	22.30	22.25	22.20	22.15	22.10	22.05	22.00	21.96
37	135.5	134.7	134.0	133.3	132.6	131.9	131.2	130.5	129.8	129.1	92	21.91	21.86	21.81	21.77	21.72	21.67	21.63	21.58	21.53	21.49
38	128.4	127.7	127.1	126.4	125.8	125.1	124.5	123.8	123.2	122.5	93	21.44	21.39	21.35	21.30	21.26	21.21	21.17	21.12	21.08	21.03
39	121.9	121.3	120.7	120.1	119.5	118.9	118.3	117.7	117.1	116.5	94	20.99	20.94	20.90	20.85	20.81	20.77	20.72	20.68	20.63	20.59
40	115.9	115.3	114.7	114.2	113.6	113.1	112.5	111.9	111.4	110.9	95	20.55	20.50	20.46	20.42	20.38	20.33	20.29	20.25	20.21	20.16
41	110.3	109.8	109.2	108.7	108.2	107.7	107.2	106.6	106.1	105.6	96	20.12	20.08	20.04	20.00	19.95	19.91	19.87	19.83	19.79	19.75
42	105.1	104.6	104.1	103.6	103.2	102.7	102.2	101.7	101.2	100.8	97	19.71	19.67	19.63	19.59	19.55	19.51	19.47	19.43	19.39	19.35
43	100.3	99.83	99.37	98.91	98.45	98.00	97.55	97.10	96.66	96.22	98	19.31	19.27	19.23	19.19	19.15	19.11	19.07	19.04	19.00	18.96
44	95.79	95.35	94.92	94.49	94.07	93.64	93.23	92.81	92.39	91.98	99	18.92	18.88	18.84	18.81	18.77	18.73	18.69	18.66	18.62	18.58
45	91.58	91.17	90.77	90.37	89.97	89.57	89.18	88.79	88.40	88.02	100	18.54	18.51	18.47	18.43	18.40	18.36	18.32	18.29	18.25	18.21
46	87.64	87.26	86.88	86.51	86.13	85.76	85.39	85.03	84.67	84.31	101	18.18	18.14	18.11	18.07	18.04	18.00	17.96	17.93	17.89	17.86
47	83.95	83.59	83.24	82.89	82.54	82.19	81.84	81.50	81.16	80.82	102	17.82	17.79	17.75	17.72	17.68	17.65	17.62	17.58	17.55	17.51
48	80.49	80.15	79.82	79.49	79.16	78.84	78.51	78.19	77.87	77.55	103	17.48	17.45	17.41	17.38	17.34	17.31	17.28	17.24	17.21	17.18
49	77.23	76.92	76.61	76.30	75.99	75.68	75.38	75.07	74.77	74.47	104	17.14	17.11	17.08	17.05	17.01	16.98	16.95	16.92	16.88	16.85
50	74.18	73.88	73.59	73.29	73.00	72.71	72.43	72.14	71.86	71.58	105	16.82	16.79	16.76	16.72	16.69	16.66	16.63	16.60	16.57	16.54
51	71.30	71.02	70.74	70.46	70.19	69.92	69.65	69.38	69.11	68.84	106	16.50	16.47	16.44	16.41	16.38	16.35	16.32	16.29	16.26	16.23
52	68.58	68.32	68.06	67.80	67.54	67.28	67.02	66.77	66.52	66.27	107	16.20	16.17	16.14	16.11	16.08	16.05	16.02	15.99	15.96	15.93
53	66.02	65.77	65.52	65.28	65.03	64.79	64.55	64.31	64.07	63.83	108	15.90	15.87	15.84	15.81	15.78	15.75	15.72	15.69	15.67	15.64
54	63.59	63.36	63.13	62.89	62.66	62.43	62.20	61.98	61.75	61.53	109	15.61	15.58	15.55	15.52	15.49	15.47	15.44	15.41	15.38	15.35
55	61.30	61.08	60.86	60.64	60.42	60.20	59.99	59.77	59.56	59.34	110	15.33	15.30	15.27	15.24	15.21	15.19	15.16	15.13	15.11	15.08

Figura A. 2 - Tabela da Microdureza Vickers para a carga de 100gf

Load 200gf										
d	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
1										
2										
3										
4										
5										
6		996.7	964.8	934.4	905.5	877.8	851.4	826.2	802.1	779.0
7	756.9	735.7	715.4	696.0	677.3	659.3	642.1	625.5	609.6	594.3
8	579.5	565.3	551.6	538.4	525.6	513.3	501.5	490.0	478.9	468.2
9	457.9	447.9	438.2	428.9	419.7	410.9	402.4	394.2	386.2	378.4
10	370.9	363.6	356.5	349.6	342.9	336.4	330.1	323.9	318.0	312.2
11	306.5	301.0	295.7	290.5	285.4	280.4	275.6	270.9	266.4	261.9
12	257.6	253.3	249.2	245.1	241.2	237.4	233.6	229.9	226.4	222.9
13	219.5	216.1	212.9	209.7	206.5	203.5	200.5	197.6	194.7	192.0
14	189.2	186.5	183.9	181.4	178.9	176.4	174.0	171.6	169.3	167.1
15	164.8	162.7	160.5	158.4	156.4	154.4	152.4	150.5	148.6	146.7
16	144.9	143.1	141.3	139.6	137.9	136.2	134.6	133.0	131.4	129.9
17	128.3	126.8	125.4	123.9	122.5	121.1	119.7	118.4	117.1	115.8
18	114.5	113.2	112.0	110.7	109.5	108.4	107.2	106.1	104.9	103.8
19	102.7	101.7	100.6	99.5	98.5	97.5	96.5	95.5	94.6	93.6
20	92.7	91.8	90.8	90.0	89.1	88.2	87.4	86.5	85.7	84.9
21	841.0	833.0	825.2	817.5	809.9	802.3	794.9	787.6	780.4	773.3
22	766.3	759.4	752.5	745.8	739.2	732.6	726.1	719.7	713.5	707.2
23	701.1	695.0	689.1	683.2	677.3	671.6	665.9	660.3	654.8	649.3
24	643.9	638.6	633.3	628.1	623.0	617.9	612.9	607.9	603.0	598.2
25	593.4	588.7	584.0	579.4	574.9	570.4	565.9	561.5	557.2	552.9
26	548.6	544.4	540.3	536.2	532.1	528.1	524.2	520.2	516.4	512.5
27	508.8	505.0	501.3	497.6	494.0	490.4	486.9	483.4	479.9	476.5
28	473.1	469.7	466.4	463.1	459.8	456.6	453.4	450.3	447.1	444.1
29	441.0	438.0	435.0	432.0	429.1	426.2	423.3	420.5	417.6	414.8
30	412.1	409.4	406.6	404.0	401.3	398.7	396.1	393.5	391.0	388.4
31	385.9	383.5	381.0	378.6	376.2	373.8	371.4	369.1	366.8	364.5
32	362.2	359.9	357.7	355.5	353.3	351.1	349.0	346.8	344.7	342.6
33	340.6	338.5	336.5	334.5	332.5	330.5	328.5	326.6	324.6	322.7
34	320.8	319.0	317.1	315.2	313.4	311.6	309.8	308.0	306.2	304.5
35	302.8	301.0	299.3	297.6	296.0	294.3	292.6	291.0	289.4	287.8
36	286.2	284.6	283.0	281.5	279.9	278.4	276.9	275.4	273.9	272.4
37	270.9	269.5	268.0	266.6	265.1	263.7	262.3	260.9	259.6	258.2
38	256.8	255.5	254.2	252.8	251.5	250.2	248.9	247.6	246.4	245.1
39	243.8	242.6	241.4	240.1	238.9	237.7	236.5	235.3	234.1	233.0
40	231.8	230.6	229.5	228.4	227.2	226.1	225.0	223.9	222.8	221.7
41	220.6	219.6	218.5	217.4	216.4	215.3	214.3	213.3	212.3	211.3
42	210.2	209.3	208.3	207.3	206.3	205.3	204.4	203.4	202.5	201.5
43	200.6	199.7	198.7	197.8	196.9	196.0	195.1	194.2	193.3	192.4
44	191.6	190.7	189.8	189.0	188.1	187.3	186.5	185.6	184.8	184.0
45	183.2	182.3	181.5	180.7	179.9	179.1	178.4	177.6	176.8	176.0
46	175.3	174.5	173.8	173.0	172.3	171.5	170.8	170.1	169.3	168.6
47	167.9	167.2	166.5	165.8	165.1	164.4	163.7	163.0	162.3	161.6
48	161.0	160.3	159.6	159.0	158.3	157.7	157.0	156.4	155.7	155.1
49	154.5	153.8	153.2	152.6	152.0	151.4	150.8	150.1	149.5	148.9
50	148.4	147.8	147.2	146.6	146.0	145.4	144.9	144.3	143.7	143.2
51	142.6	142.0	141.5	140.9	140.4	139.8	139.3	138.8	138.2	137.7
52	137.2	136.6	136.1	135.6	135.1	134.6	134.0	133.5	133.0	132.5
53	132.0	131.5	131.0	130.6	130.1	129.6	129.1	128.6	128.1	127.7
54	127.2	126.7	126.3	125.8	125.3	124.9	124.4	124.0	123.5	123.1
55	122.6	122.2	121.7	121.3	120.8	120.4	120.0	119.5	119.1	118.7

Figura A. 3 - Tabela da Microdureza *Vickers* para a carga de 200g

Anexo B – Condições da Electrodeposição

Tabela B. 1 - Electrodeposição de ródio numa amostra de latão (Bn²- nome da amostra)

ELECTRODEPOSIÇÃO: Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B1_Latão	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de RÓDIO		3	38	40 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela B. 2 - Electrodeposição de ródio numa amostra de latão (Bn²- nome da amostra)

ELECTRODEPOSIÇÃO: Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B2_Latão	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de RÓDIO		3	36	40 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição do Ródio foi feita em 3 amostras ao mesmo tempo (B2,B3 e B4).			

Tabela B. 3 - Electrodeposição de ródio numa amostra de latão (Bn²- nome da amostra)

ELECTRODEPOSIÇÃO: Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B3_Latão	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de RÓDIO		3	36	40 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição do Ródio foi feita em 3 amostras ao mesmo tempo (B2,B3 e B4).			

Tabela B. 4 - Electrodeposição de ródio numa amostra de latão (Bn²- nome da amostra)

ELECTRODEPOSIÇÃO: Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B4_Latão	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de RÓDIO		3	36	40 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição do Ródio foi feita em 3 amostras ao mesmo tempo (B2,B3 e B4).			

Tabela B. 5 - Electrodeposição de ródio numa amostra de prata fundida (Bn^o- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B5_Prata fundida	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	ACTIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE	Água destilada + 10% ácido sulfúrico			2 s
	Passar por água destilada				
	Deposição de RÓDIO		3	34	40 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição do Ródio foi feita em 2 amostras ao mesmo tempo (B5 e B6)			

Tabela B. 6 - Electrodeposição de ródio numa amostra de prata fundida (Bn^o- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B6_Prata fundida	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	ACTIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE	Água destilada + 10% ácido sulfúrico			2 s
	Passar por água destilada				
	Deposição de RÓDIO		3	34	40 s
	Passar por água destilada				
	Aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição do Ródio foi feita em 2 amostras ao mesmo tempo (B5 e B6)			

Tabela B. 7 - Electrodeposição de cobre e ródio numa amostra de prata fundida (Bn^o- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B7_Prata fundida	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,4	45	20 s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Ródio		3	36	40 s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição de cobre foi feita conjuntamente com 4 amostras (B7,B8, B13 e B14). A deposição de Ródio foi feita conjuntamente em duas amostras (B7 e B8). Dificuldade em controlar a voltagem na deposição de Cobre.			

Tabela B. 8 - Electrodeposição de cobre e ródio numa amostra de prata fundida (Bn^o- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Ródio					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B8_Prata fundida	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,4	45	20 s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Ródio		3	36	40 s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição de cobre foi feita conjuntamente com 4 amostras (B7,B8, B13 e B14). A deposição de Ródio foi feita conjuntamente em duas amostras (B7 e B8). Dificuldade em controlar a voltagem na deposição de Cobre.			

Tabela B. 9 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de latão (Bn^o- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B9_Latão	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,2	45	20 s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,7	60	1 min
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A amostra ficou manchada depois da deposição de cobre. A deposição de Níquel foi feita conjuntamente em 4 amostras (B9, B10, B11 e B12). Dificuldade em controlar a voltagem na deposição de Cobre.			

Tabela B. 10 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de latão (Bn^o- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B10_Latão	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,1	45	20 s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,7	60	1 min
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A amostra ficou manchada depois da deposição de cobre. A deposição de Níquel foi feita conjuntamente em 4 amostras (B9, B10, B11 e B12). Dificuldade em controlar a voltagem na deposição de Cobre.			

Tabela B. 11 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de latão (Bn^o- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B11_Latão	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,4	45	15 s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,7	60	1 min
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição de Níquel foi feita conjuntamente em 4 amostras (B9, B10, B11 e B12). Dificuldade em controlar a voltagem na deposição de Cobre.			

Tabela B. 12 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de latão (Bn^o- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B12_Latão	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,3	45	15 s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,7	60	1 min
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A amostra ficou um pouco manchada depois da deposição de cobre. A deposição de Níquel foi feita conjuntamente em 4 amostras (B9, B10, B11 e B12). Dificuldade em controlar a voltagem na deposição de Cobre.			

Tabela B. 13 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de prata fundida (Bn^o- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B13_Prata fundida	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,4	45	20 s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,5	60	1 min
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição de cobre foi feita conjuntamente com 4 amostras (B7,B8, B13 e B14). A deposição de Níquel foi feita conjuntamente em duas amostras (B13 e B14). Dificuldade em controlar a voltagem na deposição de Cobre.			

Tabela B. 14 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de prata fundida (Bn^o- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
B14_Prata fundida	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,4	45	20 s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,5	60	1 min
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	A deposição de cobre foi feita conjuntamente com 4 amostras (B7,B8, B13 e B14). A deposição de Níquel foi feita conjuntamente em duas amostras (B13 e B14). Dificuldade em controlar a voltagem na deposição de Cobre.			

Tabela B. 15 - Electrodeposição de cobre, níquel e ouro numa amostra de latão (Cn^o- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Níquel->Ouro					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C4_Latão	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		1,5	46	15 s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,4; 1,35	60 (3x)	60s (2x)
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Cinzento			
	Deposição de Ouro		3,40 (2x)	60 e 59	15s (2x)
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Amarelo			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela B. 16 - Electrodeposição de cobre, níquel e ouro numa amostra de prata fundida (Cn^o- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Níquel->Ouro					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C8_Prata fundida	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,5	46	15 s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,4; 1,3	59 (2x)	60s (2x)
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Cinzento			
	Deposição de Ouro		2,6 e 3,65	58	15s (2x)
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Amarelo			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela B. 17 - Electrodeposição de cobre, ródio e ouro numa amostra de latão (Cn²- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Ródio->Ouro					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C12_Latão	DESENGORDURAR	40g/L	4,5V		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		1,5	46	15s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Ródio		3,35; 2,9	39 (2x)	40s (2x)
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Cinzento			
	Deposição de Ouro		3,58 e 2,71	60 e 58	15s (2x)
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Amarelo			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela B. 18 - Electrodeposição de cobre, ródio e ouro numa amostra de prata fundida (Cn²- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Ródio-Ouro					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C16_Prata fundida	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,5	46	15s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Ródio		3,3; 3,15	40 (2x)	40s (2x)
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Cinzento			
	Deposição de Ouro		4,45 e 2,65	57 e 60	15s (2x)
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Amarelo			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela B. 19 - Electrodeposição de ouro numa amostra de latão (Cn²- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Ouro					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C17_Latão	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Ouro		3	57	15s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Amarelo			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela B. 20 - Electrodeposição de ouro numa amostra de prata fundida (Cnº- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Ouro					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C18_Prata fundida	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Ouro		3,23	57	15s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Amarelo			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela B. 21 - Electrodeposição de cobre e ouro numa amostra de latão (Cnº- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Ouro					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C19_Latão	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		1,5	46	15s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Ouro		4,35	57	15s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Amarelo			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela B. 22 - Electrodeposição de cobre e ouro numa amostra de prata fundida (Cnº- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Ouro					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
C20_Prata fundida	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2,5	46	15s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Ouro		3,75	60	15s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Amarelo			
	OBSERVAÇÕES				

Tabela B. 23 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de prata laminada (Dn^a- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
D1	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2	45	15s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,2	60	60s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	Dificuldade em controlar a voltagem do cobre			

Tabela B. 24 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de prata laminada (Dn^a- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
D2	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2	45	15s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,3	60	5min
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	Dificuldade em controlar a voltagem do cobre			

Tabela B. 25 - Electrodeposição de cobre e níquel numa amostra de prata laminada (Dn^a- nome da amostra)

ELECTRO-DEPOSIÇÃO: Cobre->Níquel					
AMOSTRA	ETAPA	MEIO	VOLTAGEM (V)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO
D3	DESENGORDURAR	40g/L	4,5		2 min
	Passar por água corrente				
	Passar por água destilada				
	Deposição de Cobre		2	45	15s
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Vermelho tijolo			
	Deposição de Níquel		1,3	60	7,5min
	Passar por água destilada				
	aspecto final:	Cinzento			
	OBSERVAÇÕES	Dificuldade em controlar a voltagem do cobre. O objectivo era conseguir fazer um banho de níquel de 10min mas devido a problemas de controlo da voltagem aquando da deposição o tempo mais correcto é de 7 min.			

Anexo C – Microdurezas obtidas neste trabalho

Tabela C. 1 - Microdureza da prata fundida

AMOSTRA	ENSAIO	CARGA		
		15gf	Vickers	Média HV
Prata fundida	1	21,3 µm	61,31	60,7
	2	21,5 µm	60,18	

Tabela C. 2 - Microdureza do latão

AMOSTRA	ENSAIO	CARGA		
		100gf	Vickers	Média HV
Latão	1	34,5 µm	155,8	158,1
	2	34,0 µm	160,4	

Tabela C. 3 - Microdureza do latão e da prata fundida com diferentes electrodeposições (Bn^o-identificação da amostra; L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel)

AMOSTRA	ENSAIO	CARGA					
		15gf	Vickers	Média HV	100gf	Vickers	Média HV
B2_L_Rh	1	12,6 µm	175,2	173,4	34,7 µm	154,0	158,6
	2	12,8 µm	169,8		34,2 µm	158,5	
	3	12,6 µm	175,2		33,7 µm	163,3	
B5_PF_Rh	1	18,8 µm	78,70	78,43	48,0 µm	80,49	80,83
	2	18,7 µm	79,54		47,8 µm	81,16	
	3	19,0 µm	77,05		-	-	
B7_PF_Cu_Rh	1	18,5 µm	81,27	89,77	54,5 µm	62,43	60,12
	2	18,0 µm	85,85		57 µm	57,80	
	3	16,5 µm	102,2		-	-	
B9_L_Cu_Ni	1	12,0 µm	193,2	194,3	36,1 µm	142,3	154,2
	2	11,9 µm	196,4		34,8 µm	153,1	
	3	12,0 µm	193,2		33,3 µm	167,2	
B13_PF_Cu_Ni	1	18,7 µm	79,54	116,1	54,0 µm	63,59	65,7
	2	17,5 µm	90,83		53,5 µm	64,79	
	3	12,5 µm	178,0		53,0 µm	66,02	
	4	-	-		52,0 µm	68,58	

Tabela C. 4 - Microdureza do latão e da prata fundida com diferentes electrodeposições (Cn^o-identificação da amostra; L-Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel; Au-Ouro)

AMOSTRA	ENSAIO	CARGA					
		15gf	Vickers	Média HV	100gf	Vickers	Média HV
C4_L_Cu_Ni_Au	1	12,2 µm	186,9	184,2	31,6 µm	185,7	168,0
	2	12,7 µm	172,5		32,0 µm	181,1	
	3	12,0 µm	193,2		34,8 µm	153,1	
	4	-	-		34,9 µm	152,2	

C8_PF_Cu_Ni_Au	1	21,0 µm	63,07	63,48	60,0 µm	51,51	52,10
	2	20,8 µm	64,29		60,0 µm	51,51	
	3	21,0 µm	63,07		59,0 µm	53,27	
C12_L_Cu_Rh_Au	1	13,4 µm	154,9	163,2	33,7 µm	163,3	157,1
	2	13,2 µm	159,6		34,9 µm	152,2	
	3	12,6 µm	175,2		34,5 µm	155,8	
C16_PF_Cu_Rh_Au	1	20,5 µm	66,19	75,17	55,5 µm	60,20	59,77
	2	18,3 µm	83,06		55,7 µm	59,77	
	3	19,2 µm	76,25		55,9 µm	59,34	
C17_L_Au	1	13,5 µm	152,6	149,7	34,5 µm	155,8	154,3
	2	13,6 µm	150,4		35,0 µm	151,4	
	3	13,8 µm	146,1		34,5 µm	155,8	
C18_PF_Au	1	20,7 µm	64,92	74,10	55,5 µm	60,2	56,26
	2	20,0 µm	69,54		57,0 µm	57,08	
	3	17,7 µm	88,79		60,0 µm	51,51	
	4	19,5 µm	73,15		-	-	
C19_L_Cu_Au	1	13,5 µm	152,6	157,4	35,0 µm	151,4	152,3
	2	13,0 µm	164,6		35,0 µm	151,4	
	3	13,4 µm	154,9		34,7 µm	154,0	
C20_PF_Cu_Au	1	20,0 µm	69,54	69,54	56,0 µm	59,13	58,30
	2	20,0 µm	69,54		56,3 µm	58,5	
	3	20,0 µm	69,54		56,9 µm	57,28	

Tabela C. 5 - Microdureza do latão e da prata fundida dos filmes de óxido de titânio (Bn²-identificação da amostra; L- Latão; PF-Prata fundida; Rh-Ródio; Cu-Cobre; Ni-Níquel;)

AMOSTRA	ENSAIO	CARGA					
		15gf	Vickers	Média HV	100gf	Vickers	Média HV
B1_L_Rh_5min	1	13,0 µm	164,4	173,3	32,5 µm	175,6	172,0
	2	13,0 µm	164,4		33,5 µm	165,2	
	3	13,0 µm	164,4		34,0 µm	160,4	
	4	11,8 µm	199,8		31,5 µm	186,9	
B3_L_Rh_7,5min	1	12,7 µm	172,5	172,5	34,5 µm	155,8	160,5
	2	12,7 µm	172,5		33,5 µm	165,2	
B4_L_Rh_15min	1	12,5 µm	178,0	190,6	32,8 µm	172,4	175,2
	2	11,7 µm	203,2		32,3 µm	177,7	
B5_PF_Rh_5min	1	20,0 µm	69,54	98,75	56,0 µm	59,13	61,85
	2	20,0 µm	69,54		52,5 µm	67,28	
	3	15,0 µm	123,6		56,0 µm	59,13	
	4	14,5 µm	132,3		-	-	
B6_PF_Rh_7,5min	1	20,0 µm	69,54	77,70	56,5 µm	58,09	58,09
	2	18,0 µm	85,85		56,5 µm	58,09	

B6_PF_Rh_15min	1	20,0 µm	69,54	81,24	57,0 µm	57,08	57,08
	2	17,3 µm	92,94		57,0 µm	57,08	
B7_PF_Cu_Rh_5min	1	20,0 µm	69,54	86,63	51,5 µm	69,92	65,80
	2	20,0 µm	69,54		52,5 µm	67,28	
	3	16,0 µm	108,6		55,5 µm	60,20	
	4	17,5 µm	98,83		-	-	
B12_L_Cu_Ni_15min	1	12,0 µm	193,2	170,7	34,0 µm	160,4	159,5
	2	13,7 µm	148,2		34,2 µm	158,5	
B13_PF_Cu_Ni_5min	1	17,5 µm	98,83	93,72	55,5 µm	60,20	58,93
	2	15,7 µm	112,8		56,5 µm	58,09	
	3	20,0 µm	69,54		56,3 µm	58,5	

Tabela C. 6 - Microdureza do Aço

AMOSTRA	ENSAIO	CARGA		
		100gf	Vickers	Média HV
AÇO	1	13,3 µm	1048	1080,8
	2	13,0 µm	1097	
	3	13,1 µm	1081	
	4	13,0 µm	1097	

Tabela C. 7 - Microdureza do aço com revestimento

AMOSTRA	ENSAIO	CARGA					
		100gf	Vickers	Média HV	200gf	Vickers	Média HV
AÇO_ROXO	1	14,1 µm	932,7	946,2	20,0 µm	927	927
	2	14,0 µm	946,1		20,0 µm	927	
	3	13,9 µm	959,8		-	-	
		50gf	Vickers	Média HV	200gf	Vickers	Média HV
AÇO_AZUL	1	9,8 µm	965,4	952,7	20,0 µm	927	927
	2	9,8 µm	965,4		20,0 µm	927	
	3	10,0 µm	927,2		20,0 µm	927	

Tabela C. 8 - Microdureza do latão laminado, aço galvanizado e prata laminada

AMOSTRA	ENSAIO	CARGA					
		15gf	Vickers	Média HV	100gf	Vickers	Média HV
Latão laminado	1	12,5 µm	178,0	163,1	37,0 µm	135,5	138,5
	2	13,7 µm	148,2		36,2 µm	141,5	
Aço galvanizado	1	14,4 µm	134,1	135,4	40,7 µm	111,9	110,9
	2	14,3 µm	136,0		41,2 µm	109,8	
	3	14,3 µm	136,0		-	-	
Prata laminada	1	15,3 µm	118,8	118,8	40,0 µm	115,9	115,9
	2	15,3 µm	118,8		40,0 µm	115,9	

Tabela C. 9 - Microdureza da prata laminada com electrodeposição de cobre e níquel (Dn^a-identificação da amostra; Cu-Cobre; Ni-Níquel; t-tempo da electrodeposição do níquel)

AMOSTRA	ENSAIO	CARGA					
		15gf	Vickers	Média HV	100gf	Vickers	Média HV
D1_Prata laminada_Cu_Ni (1min)	1	14,1 µm	139,9	135,2	40,0 µm	115,9	113,9
	2	14,6 µm	130,5		40,7 µm	111,9	
D2_Prata laminada_Cu_Ni (5min)	1	11,6 µm	206,7	208,5	34,3 µm	157,6	157,2
	2	11,5 µm	210,3		34,4 µm	156,7	
D3_Prata laminada_Cu_Ni (7min)	1	12,4 µm	180,9	179,5	37,5 µm	131,9	132,3
	2	12,5 µm	178,0		37,4 µm	132,6	

Tabela C. 10 - Microdurezas dos substratos revestidos para as diferentes condições da Tabela 6.7

AMOSTRA	ENSAIO	CARGA		
		100gf	Vickers	Média HV
E1_LL_1	1	32,5 µm	175,6	167,4
	2	34,0 µm	160,4	
	3	33,4 µm	166,2	
E2_AG_1	1	38,2 µm	127,1	133,2
	2	36,5 µm	139,2	
E3_LL_2	1	36,3 µm	140,7	143,5
	2	35,6 µm	146,3	
E4_AG_2	1	38,0 µm	128,4	125,2
	2	39,0 µm	121,9	
E5_LL_3	1	35,5 µm	147,1	152,4
	2	34,3 µm	157,6	
E7_LL_4	1	34,5 µm	155,8	152,3
	2	35,3 µm	148,8	
E8_AG_4	1	38,0 µm	128,4	129,8
	2	37,6 µm	131,2	